

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

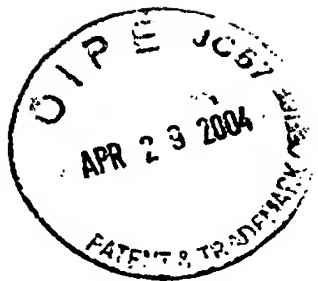
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78777

Masanobu TAKASHIMA, et al.

Appln. No.: 10/727,996

Group Art Unit: 1774

Confirmation No.: 7259

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: December 05, 2003

For: INK JET RECORDING MEDIUM AND INK JET RECORDING METHOD

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are three (3) certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Pete Amick Reg. No. 38,551
for Darryl Mexic
Registration No. 23,063

Enclosures: JAPAN 2002-354723
JAPAN 2003-303071
JAPAN 2003-348308

Date: April 29, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 7 日
Date of Application:

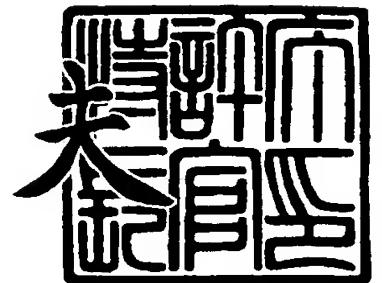
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 8 3 0 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 4 8 3 0 8]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-05686
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 高島 正伸
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 辻畑 茂朝
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100079049
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中島 淳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100084995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加藤 和詳
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100085279
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西元 勝一
 【電話番号】 03-3357-5171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099025
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福田 浩志
 【電話番号】 03-3357-5171
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-354723
 【出願日】 平成14年12月 6日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-303071
 【出願日】 平成15年 8月27日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006839
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9800120

【書類名】 特許請求の範囲

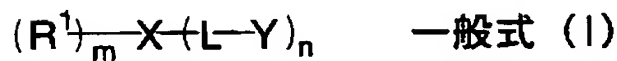
【請求項 1】

支持体上にインク受容層を有するインクジェット記録用媒体において、該インク受容層が、少なくとも、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物と 2 価以上の金属から形成される錯体を含有することを特徴とするインクジェット記録用媒体。

【請求項 2】

前記の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物が、下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用媒体。

【化 1】



[一般式 (I) において、 R^1 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、 $-COR^2$ 、 $-SO_2R^3$ を表し、該 R^2 と R^3 はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表す。 X は $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を表し、 Y は酸性基を表し、 L は 2 価の連結基を表す。 m と n は 0 以上の整数を表し、 X が $-N<$ の時、 $(m+n)$ は 3 又は 4 を表し、 X が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ の時、 $(m+n)$ は 2 を表す。ここで、該 $(m+n)$ が 4 の場合は、式 (I) 中の窒素原子は 4 級アンモニウムカチオンとなり、式 (I) 中の酸性基の 1 個が解離状態のアニオンとなるか、又は R^1 の 1 個が陰イオン性基を有する。]

【請求項 3】

前記 2 価以上の金属が、アルミニウム、チタン、ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 4】

前記酸性基含有化合物と 2 価以上の金属から形成される錯体の含有量が、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 5】

前記インク受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 6】

前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシ基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 7】

前記インク受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 8】

前記インク受容層が、更に微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 9】

前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ベーマイトから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 8 に記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 10】

前記微粒子が気相法シリカ微粒子であり、更に該気相法シリカと分散剤を含む気相法シリカの水分散物としてインク受容層に用いられることを特徴とする請求項 8 に記載のイン

クジェット記録用媒体。

【請求項 1 1】

前記インク受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 1 2】

前記インク受容層が、少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、該架橋硬化が、上記塗布液及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ（１）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（２）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、pH が 7 を越える塩基性溶液を上記塗布層に付与することにより行われることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

【請求項 1 3】

請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体の上に、少なくとも 1 種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも 1 種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも 1 種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、上記マゼンタ染料及び／又はシアンの酸化電位が 0 . 8 V (vs SCE) よりも貴であるインクジェット記録用インクセットを用いて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用媒体及びインクジェット記録方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性インク及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり熔融液化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に供給される被記録材及び記録方法に関し、特に記録画像のニジミが少なく耐光性の良好なインクジェット記録用媒体及びインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報技術（IT）産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、それぞれの情報処理システムに適した記録方法及び記録装置も開発され、各々実用化されている。

これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード（機器）が比較的安価でコンパクトであること、騒音が少なく静粛性に優れること等の利点から、オフィスは勿論、所謂ホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、この様なハード（機器）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されている。

このインクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（1）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（2）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（3）粒状性が良好であること、（4）ドットの真円性が高いこと、（5）色濃度が高いこと、（6）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（7）印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、（8）記録シートの白色度が高いこと、（9）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと、経時ニジミが良好なこと）、（10）変形し難く寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（11）ハード（機器）走行性が良好であること、等が挙げられる。

更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、光沢性や表面平滑性及び銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

上記の諸特性の向上を目的として、近年ではインク受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用媒体が開発され実用化されている。この様なインクジェット記録用媒体は多孔質構造を有することで、インク受容性（速乾性）に優れ高い光沢を有する。

【0005】

例えば、無機顔料微粒子及び水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有するインク受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用媒体が提案されている（例えば、特許文献1又は2参照。）。

これらの記録用媒体、特に、無機顔料微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなるインク受容層を設けたインクジェット記録用媒体は、その多孔構造によりインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成し得る、高いインク受容性能を有し且つ高光沢を示すことができる。

【0006】

シリカ微粒子と水溶性アルミニウム等を含有する多孔質インク受容層を有するインクジェット記録用媒体（例えば、特許文献3参照。）が開示され、光沢性とインク吸収性を維持しながら、耐水性や耐光性及び表面亀裂が改善されているとの記載がある。また気相法シリカと両性又はノニオン性界面活性剤を含有する多孔質インク受容層を有するインクジ

ジェット記録用媒体（例えば、特許文献4参照。）が開示され、光沢性とインク吸収性を維持しながら、凝集及び表面亀裂が改善されているとの記載がある。また無機微粒子と両性界面活性剤を含有する多孔質インク受容層を有するインクジェット記録用媒体（例えば、特許文献5参照。）が開示され、インク吸収性を維持しながら、塗装ハジキや表面亀裂及び画像ニジミが改善されているとの記載がある。

【0007】

更に、キレート化剤を含有する基材上に顔料を含むインク受理層が設けられたインクジェット用記録媒体（例えば、特許文献6参照）が開示され、画像濃度が高く、裏抜け、コックリング等が少なく、重色部での滲み出しを減少させたコートタイプの記録媒体を提供できると記載されている。

また、支持体表面及び内部にアルミナ水和物及びキレート化剤及びカチオン性物質を有効成分として含むインクジェット記録用紙（例えば、特許文献7参照）が開示され、インク吸収性に優れ、記録画像の濃度や鮮明性が高く、画像耐水性に優れると記載されている。

しかしながら、上記いずれのインクジェット記録用媒体においても、光沢度とインク吸収性は保持しているが、長期に亘って画像ニジミと画像耐光性を高度に両立させて十分満足できるレベルまで到達しているとは言えない。

【特許文献1】特開平10-119423号公報

【特許文献2】特開平10-217601号公報

【特許文献3】特開2000-309157号公報

【特許文献4】特開2000-351269号公報

【特許文献5】特開2001-246838号公報

【特許文献6】特開平8-337049号公報

【特許文献7】特開平9-314985号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記の様に、インク受容層が良好なインク吸収性を有し高解像度の画像を形成できると共に、その形成画像が耐水性及び光沢性に優れるインク受容性能を備えながら、十分長期の耐画像ニジミ及び耐光性を備えたインクジェット記録用媒体及び記録方法は、未だ提供されていないのが現状である。

従って、本発明は特に、耐画像ニジミと耐光性を向上させたインクジェット記録用媒体及び記録方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

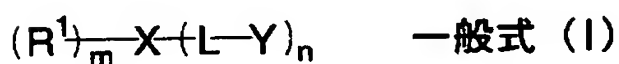
【0009】

本発明の上記課題は、下記のインクジェット記録用媒体及びインクジェット記録方法によって解決される。

<1> 支持体上にインク受容層を有するインクジェット記録用媒体において、該インク受容層が、少なくとも、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物と2価以上の金属から形成される錯体を含有することを特徴とするインクジェット記録用媒体。

<2> 前記の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物が、下記一般式（I）で表される化合物であることを特徴とする上記<1>に記載のインクジェット記録用媒体。

【化1】



〔一般式（I）において、 R^1 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、 $-COR^2$ 、 $-SO_2R^3$ を表し、該 R^2 と R^3 はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表

す。Xは-N<、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-を表し、Yは酸性基を表し、Lは2価の連結基を表す。mとnは0以上の整数を表し、Xが-N<の時、(m+n)は3又は4を表し、Xが-O-、-S-、-SO-、-SO₂-の時、(m+n)は2を表す。ここで、該(m+n)が4の場合は、式(I)中の窒素原子は4級アンモニウムカチオンとなり、式(I)中の酸性基の1個が解離状態のアニオンとなるか、又はR¹の1個が陰イオン性基を有する。]

<3> 前記2価以上の金属が、アルミニウム、チタン、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記<1>又は<2>に記載のインクジェット記録用媒体。

<4> 前記酸性基含有化合物と2価以上の金属から形成される錯体の含有量が、0.01 g/m²~20 g/m²であることを特徴とする上記<1>~<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

<5> 前記インク受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする上記<1>~<4>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

<6> 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシ基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記<5>に記載のインクジェット記録用媒体。

<7> 前記インク受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有することを特徴とする上記<5>又は<6>に記載のインクジェット記録用媒体。

<8> 前記インク受容層が、更に微粒子を含有することを特徴とする上記<1>~<7>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

<9> 前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ベーマイトから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記<8>に記載のインクジェット記録用媒体。

<10> 前記微粒子が気相法シリカ微粒子であり、更に該気相法シリカと分散剤を含む気相法シリカの水分散物としてインク受容層に用いられることを特徴とする上記<8>に記載のインクジェット記録用媒体。

<11> 前記インク受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする上記<1>~<10>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

<12> 前記インク受容層が、少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、該架橋硬化が、上記塗布液及び/又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ(1)上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は(2)上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、pHが7を越える塩基性溶液を上記塗布層に付与することにより行われることを特徴とする上記<1>~<11>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体。

<13> 上記<1>~<12>のいずれかに記載のインクジェット記録用媒体の上に、少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、上記マゼンタ染料及び/又はシアン染料の酸化電位が0.8 V (vs SCE) よりも貴であるインクジェット記録用インクセットを用いて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明に依れば、光沢度が高くインク受容性能に優れた記録用媒体であって、且つ長期的に画像ニジミを抑制し耐光耐オゾン性を改善したインクジェット記録用媒体及びインクジェット記録方法を提供することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のインクジェット記録用媒体は、支持体上にインク受容層を有するインクジェット記録用媒体において、該インク受容層が、少なくとも、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物と2価以上の金属から形成される錯体を含有することを特徴とする。

このような錯体をインク受容層に含有することにより、本発明のインクジェット記録用媒体は、良好な光沢性とインク吸収性能を有すると共に、その記録画像のニジミが十分長期に亙り抑制され且つ画像の耐光性も大幅に改善される。

以下、本発明のインクジェット記録用媒体の主要な構成を詳細に説明するが、本発明はこれらの説明事項に限定されるものではない。

【0012】

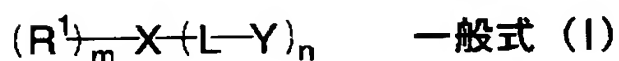
(酸性基含有化合物)

本発明の上記錯体を形成する一方の成分である酸性基含有化合物としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の内の少なくとも1種を含んだ置換基を有し、且つ酸性基(例えば、カルボキシ基、スルホ基、水酸基、ホスホノ基など)を含有する総ての化合物を包括する。これらの中でも、窒素原子又は酸素原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物が好ましい。

【0013】

上記の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物としては、下記一般式(I)で表される化合物が好ましい。

【化2】



【0014】

上記一般式(I)において、 R^1 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、 $-COR^2$ 、 $-SO_2R^3$ を表し、ここで該 R^2 と R^3 はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表す。

$R^1 \sim R^3$ が脂肪族基を表す場合、該脂肪族基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基等が挙げられ、これらの基は更に置換基を有していてもよい。これらの中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、置換アラルキル基が好ましく、特にアルキル基と置換アルキル基が好ましい。また該脂肪族基は、鎖状脂肪族基でも環状脂肪族基でもよく、鎖状脂肪族基は更に分岐を有していてもよい。

【0015】

$R^1 \sim R^3$ で表される上記アルキル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状及び分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1~30が好ましく、1~20がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。

【0016】

$R^1 \sim R^3$ が置換アルキル基の場合の置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、水酸基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル基、オクチルスルホニルアミノカルボニル基)、アリールスルホニルアミノカルボニル基(例えば、トルエンスルホニルアミノカルボニル基)、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基(例えば、ベンゾイルアミノス

ルホニル基、アセチルアミノスルホニル基、ピバロイルアミノスルホニル基) ;

【0017】

炭素数30以下のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアリアルチオ基、アルキルチオ基(例えば、フェニルチオ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ドデシルチオ基等)、炭素数30以下のアリアルオキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ基、ステアリルオキシカルボニルオキシ基、フェノキシエトキシカルボニルオキシ基)、アリアルオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、クロロフェノキシカルボニルオキシ基) ;

【0018】

炭素数30以下のアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数30以下のアシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ドデシルスルホニル基)、アリアルスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、ピリジンスルホニル基、キノリンスルホニル基)、炭素数30以下のアリアル基(例えば、フェニル基、ジクロロフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、t-オクチルフェニル基、ナフチル基) ;

【0019】

置換アミノ基(例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ホスホノ基(例えば、ホスホノ基、ジエチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基)、複素環式基(例えばピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフルフリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、イソキノリル基、チアジアゾリル基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、インドリル基、イソインドリル基、チオモルホリノ基)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、ジメチルウレイド基、フェニルウレイド基等) ;

【0020】

スルファモイルアミノ基(例えば、ジプロピルスルファモイルアミノ基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ基等)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基)、アルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基等)、アリアルスルフィニル基(例えば、フェニルスルフィニル基等)、シリル基(例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基等)等が挙げられる。

【0021】

ここで、上記アルキル基の置換基としてのカルボキシ基、スルホ基、水酸基、ホスホノ基等は、カチオン(M^+)と塩を形成して各々 $-COO^-M^+$ 、 $-SO_3^-M^+$ 、 $-O^-M^+$ 、 $-PO(OH)O^-M^+$ 、 $-PO(O^-M^+)_2$ の形態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンとしては、有機カチオン性化合物、遷移金属配位錯体カチオン(特許2791143号公報に記載の化合物等)、又は金属カチオン(例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 等)が好適に挙げられる。

【0022】

上記有機カチオン性化合物としては、例えば、4級アンモニウムカチオン、4級ピリジニウムカチオン、4級キノリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン、色素カチオン等が挙げられる。

【0023】

上記4級アンモニウムカチオンの具体例としては、テトラアルキルアンモニウムカチオン（例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン）、テトラアリールアンモニウムカチオン（例えば、テトラフェニルアンモニウムカチオン）等が挙げられる。

上記4級ピリジニウムカチオンとしては、N-アルキルピリジニウムカチオン（例えば、N-メチルピリジニウムカチオン）、N-アリールピリジニウムカチオン（例えば、N-フェニルピリジニウムカチオン）、N-アルコキシピリジニウムカチオン（例えば、4-フェニル-N-メトキシーピリジニウムカチオン）、N-ベンゾイルピリジニウムカチオン等が挙げられる。

上記4級キノリニウムカチオンとしては、N-アルキルキノリニウムカチオン（例えば、N-メチルキノリニウムカチオン）、N-アリールキノリニウムカチオン（例えば、N-フェニルキノリニウムカチオン）等が挙げられる。

【0024】

上記ホスホニウムカチオンとしては、テトラアリールホスホニウムカチオン（例えば、テトラフェニルホスホニウムカチオン）等が挙げられる。上記ヨードニウムカチオンとしては、ジアリールヨードニウムカチオン（例えば、ジフェニルヨードニウムカチオン）等が挙げられる。上記スルホニウムカチオンとしては、トリアリールスルホニウムカチオン（例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン）等が挙げられる。

上記ヨードニウムカチオンとしては、ジアリールヨードニウムカチオン（例えば、ジフェニルヨードニウムカチオン）等が挙げられる。上記スルホニウムカチオンとしては、トリアリールスルホニウムカチオン（例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン）等が挙げられる。

更に、塩を形成するカチオンとして、特開平9-188686号公報の段落【0020】～【0038】に記載の化合物等も挙げることができる。

【0025】

$R^1 \sim R^3$ で表される上記アルケニル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状及び分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2～30が好ましく、2～20がより好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基、シクロアルケニル基（例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基）、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル等が挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ が置換アルケニル基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0026】

$R^1 \sim R^3$ で表される上記アルキニル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状及び分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2～30が好ましく、2～20がより好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アルキニル基の具体例としては、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ が置換アルキニル基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0027】

$R^1 \sim R^3$ で表される上記アラルキル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状及

び分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7～35が好ましく、7～25がより好ましい。置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、メチルベンジル基、オクチルベンジル基、ドデシルベンジル基、ヘキサデシルベンジル基、ジメチルベンジル基、オクチルオキシベンジル基、オクタデシルアミノカルボニルベンジル基、クロロベンジル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ が置換アラルキル基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0028】

$R^1 \sim R^3$ が芳香族基を表す場合、該芳香族基としては、例えば、アリール基、置換アリール基が挙げられる。該アリール基の炭素原子数としては、6～30が好ましく、6～20がより好ましい。置換アリール基のアリール部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ が置換アリール基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0029】

$R^1 \sim R^3$ が複素環式基を表す場合、該複素環式基としては、置換基を有していてもよく、窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子を含む複素環式基が挙げられる。該複素環式基の具体例としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、キノリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、イソキノリル基、チアジアゾリル基、モルホリノ基、ピペリジノ基、チオモルホリノ基、テトラヒドロフルフリル基、ピペラジノ基、インドリル基、イソインドリル基等が挙げられる。

$R^1 \sim R^3$ が置換複素環式基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0030】

一般式(I)において、Lは2価の連結基を表す。

Lで表される2価の連結基としては、具体的には、アルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン等)、アリーレン基(例えば、フェニレン、ナフチレン等)、アルケニレン基(例えば、エテニレン、プロペニレン等)、アルキニレン基(例えば、プロピニレン等)が挙げられ、これらは、(1)酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子、或いは(2)エーテル結合、エステル結合、アミノ結合、アミド結合、スルホニル結合、ウレタン結合等のヘテロ結合、を含んでいてもよく、更に置換基を有していてもよい。該2価の連結基としては、炭素原子数が1～12のアルキレン基、炭素原子数が6～18のアリーレン基、炭素原子数が2～12のアルケニレン基、アルキニレン基が好ましい。

Lが置換されている場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0031】

一般式(I)において、Yは酸性基を表す。

Yで表される酸性基としては、具体的には、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^4$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 等が挙げられ、ここで該 R^4 は前記一般式(I)の R^1 と同義の置換基を表す。

上記の酸性基の中でも、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ が好ましく、特に $-\text{COOH}$ が好ましい。

【0032】

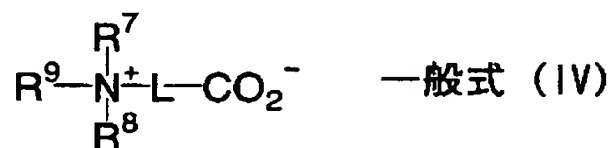
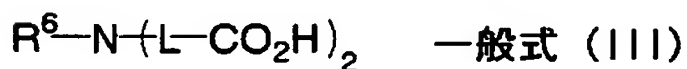
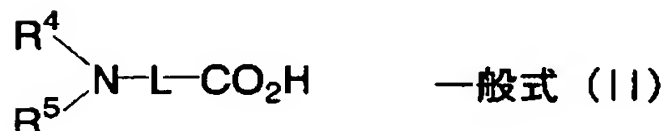
一般式(I)において、Xは $-\text{N}<$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を表し、 m と n は0以上の整数を表す。

上記において、Xが-N<である時、(m+n)は3又は4を表し、Xが-O-、-S-、-SO-、-SO₂-である時、(m+n)は2を表す。ここで、該(m+n)が4の場合は、式(I)中の窒素原子は4級アンモニウムカチオンとなり、式(I)中の酸性基の1個が解離状態のアニオンとなるか、或いは、前述のアルキル基(R¹~R³)の置換基としてのカルボキシ基、スルホ基、水酸基、ホスホノ基の様に、R¹~R³の1個が陰イオン性基を有する。

【0033】

本発明の一般式(I)で表される酸性基含有化合物の中でも、特に画像ニジミと耐光性を高度に両立させて更に向上させる観点より、下記一般式(II)~一般式(IV)で表される化合物が好ましい。

【化3】



【0034】

上記一般式(II)~一般式(IV)において、R⁴~R⁶はそれぞれ独立に前記一般式(I)中のR¹と同様に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、-COR²、-SO₂R³を表し、これらの中でも特に水素原子又は脂肪族基が好ましい。R⁷~R⁹はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表す。Lは前記一般式(I)中のLと同義であり、好ましい基も同様である。

【0035】

一般式(I)で表される酸性基含有化合物の総炭素原子数としては、2以上が好ましく、4以上がより好ましく、特に6以上が好ましい。

また、一般式(I)で表される酸性基含有化合物が、3級アミンを表す場合には、該化合物は酸と結合して塩を形成してもよい。

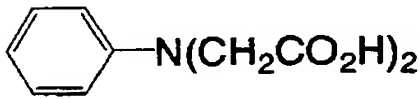
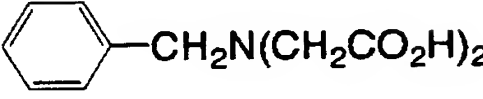
【0036】

本発明の一般式(I)で表される酸性基含有化合物の具体例を下記に示す。但し、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0037】

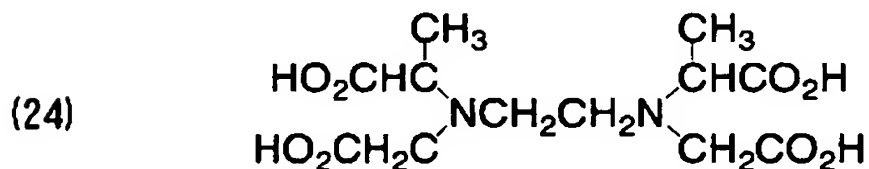
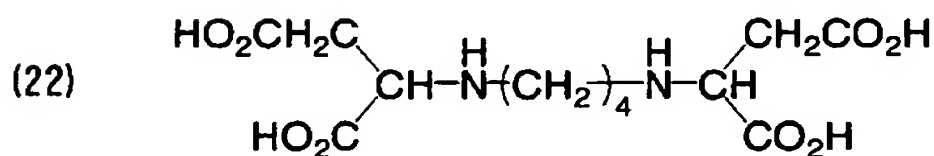
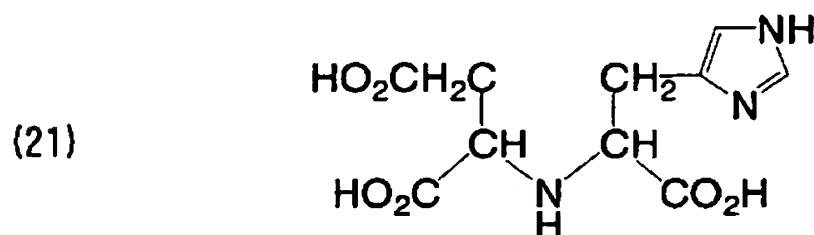
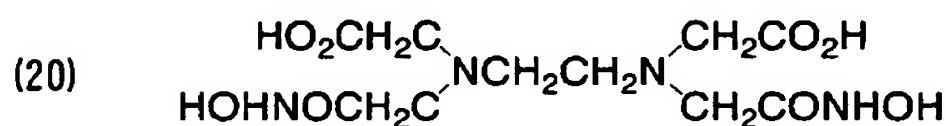
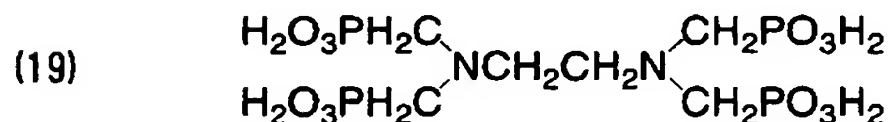
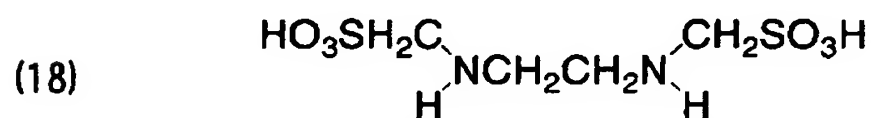
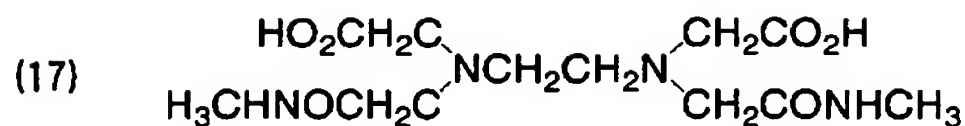
グリシン、イミノジ酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、サルコシン、ジメチルグリシン、トリシン、アラニン、β-アラニン、バリン、ロイシン、ノルバリン、イソロイシン、アミノブチリックアシッド、アミノドデカノイックアシッド、セリン、イソセリン、ホモセリン、スレオニン、プロリン、ピペコリニックアシッド、リジン、アスパルチックアシッド、グルタミン酸アシッド、システイン、ホモシステイン、メチオニン、s-カルボキシメチルシステイン、シスチン、N-アセチルグリシン、メチオニンスルホキシド、グリコール酸、クエン酸、酒石酸、メルカプトプロピオン酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン二酢酸二プロピオン酸、エチレンジアミン二コハク酸、グルタミン酸二酢酸、アスパラギン酸二酢酸、イミノジコハク酸、安息香酸イミノジ酢酸、アントラニル酸二酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン二酢酸二酢酸アミド、プロピレンジアミン四酢酸、イミダゾールカルボン酸、キノリン酸、ピラジンジカ

ルボン酸、
【 0 0 3 8 】
【 化 4 】

- | | |
|---|--|
| (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ | (2) $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ |
| (3) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ | (4) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ |
| (5) $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ | (6) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ |
| (7) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ | (8) $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-$ |
| (9) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ | (10) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ |
| (11) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ | (12)  |
| (13)  | (14) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ |
| (15) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ | (16) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ |

【 0 0 3 9 】

【化5】



【0040】

(2価以上の金属及び錯体の形成)

次に、上述の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物と反応して本発明に用いる錯体を形成する相手の2価以上の金属について、詳細に説明する。

上記2価以上の金属種としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、クロム、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフ

ニウム、タングステン、ビスマス等の2価以上の金属が挙げられる。これらの中でも、本発明の2価以上の金属種として好ましいのは、3価以上の金属種であり、その中でもアルミニウム、チタン、ジルコニウムがより好ましく、特にアルミニウム及びジルコニウムが最も好ましい。

【0041】

上記2価以上の金属は、強酸あるいは弱酸と結合して塩の形態になっているものや、水酸化物、ハロ水酸化物、錯体等の形態でもよく、それらと上述の酸性基含有化合物とを反応させて生成した錯体を、本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層に含有させることができる。この様な金属塩や水酸化物、ハロ水酸化物、錯体の具体例を下記に挙げる。

【0042】

即ち、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（I I）二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

【0043】

上記の中でも、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物等のアルミニウム含有化合物；四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン等のチタン含有化合物；及び、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム等のジルコニウム含有化合物が好ましく、特にポリ塩化アルミニウム、オキシ塩化ジルコニウムが好ましい。

【0044】

本発明のインクジェット記録用媒体を作製するにあたって、前以って上述の酸性基含有化合物と2価以上の金属とを反応させて錯体を形成した後に、該錯体をインク受容層用塗布液に添加して使用してもよく、或いは、インク受容層用塗布液及び／又は媒染剤塗布液を調製する段階で、酸性基含有化合物と2価以上の金属を同時に又は別々に添加して、インク受容層用塗布液及び／又は媒染剤塗布液を調製する過程で反応させて形成した錯体をそのまま使用してもよい。

【0045】

また、本発明においては、酸性基含有化合物と 2 価以上の金属から形成した錯体は、水溶性でも油溶性でもよく或いは固体状であってもよい。油溶性の錯体の場合は、乳化分散して或いは有機溶液として添加することができ、固体状の錯体の場合は、微粒子化して乳化分散物として添加することができる。

【0046】

本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層においては、酸性基含有化合物と 2 価以上の金属から形成される上記錯体の含有量は、画像ニジミと耐光性を一層向上させる上で、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、該含有量は $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、特に $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が最も好ましい。上記錯体の含有量が 0.01 g/m^2 未満であると、画像ニジミと耐光性の向上効果が不十分であることがあり、一方、該含有量が 20 g/m^2 を越えると、微粒子を使用する際に凝集が起こることがあり、記録用媒体の光沢性が劣化することがある。

【0047】

本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層には、酸性基含有化合物と 2 価以上の金属から形成される錯体を含有するが、該錯体を得るにあたり、酸性基含有化合物と 2 価以上の金属を反応させる時の反応モル比率としては、 $1:100 \sim 100:1$ が好ましく、 $1:20 \sim 20:1$ がより好ましく、特に $1:10 \sim 10:1$ が好ましい。

尚、本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層においては、前述の酸性基含有化合物部分の含有量は、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 4 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、特に $0.07 \text{ g/m}^2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

また、本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層においては、上述の 2 価以上の金属の含有量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.4 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、特に $0.8 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0048】

(水溶性樹脂)

本発明のインクジェット記録用媒体では、そのインク受容層が、上述の酸性基含有化合物と 2 価以上の金属から形成される錯体と共に水溶性樹脂を含有する形態が好ましい。

【0049】

上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔ポリビニルアルコール (PVA)、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等〕、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリプロピレンオキサイド (PPO)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリビニルエーテル (PVE) 等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔ポリアクリルアミド (PAAm)、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリアクリル酸ヒドライド等〕等が挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も挙げることができる。

【0050】

上記の中でも、本発明に用いる水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、特に、ポリビニルアルコール (PVA) 系樹脂が好ましい。

該ポリビニルアルコールの例としては、特公平 4-52786 号、特公平 5-67432 号、特公平 7-29479 号、特許第 2537827 号、特公平 7-57553 号、特許第 2502998 号、特許第 3053231 号、特開昭 63-176173 号、特許第

2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号、特開昭58-181687号、特開平10-259213号、特開2001-72711号、特開2002-103805号、特開2000-63427号、特開2002-308928号、特開2001-205919号、特開2002-264489号等に記載されたもの等が挙げられる。

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公報の[0011]～[0012]に記載の化合物、特開2001-205919号、特開2002-264489号に記載の化合物等も挙げられる。

【0051】

これら水溶性樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。また本発明のインクジェット記録用媒体において、上記水溶性樹脂の含有量としては、インク受容層の全固形分質量に対して、9～40質量%が好ましく、12～33質量%がより好ましい。

【0052】

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、上記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該その他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。

【0053】

(微粒子)

本発明のインクジェット記録用媒体では、そのインク受容層が、前述の酸性基含有化合物と2価以上の金属から形成される錯体と共に微粒子を含有する形態が好ましく、特に微粒子と上記水溶性樹脂を併用する形態がより好ましい。

この様にインク受容層が微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、該微粒子のインク受容層における固形分含有量が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用媒体が得られるので好ましい。ここで、微粒子のインク受容層における固形分含有量とは、インク受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

本発明の上記微粒子としては、有機微粒子及び無機微粒子を使用できるが、インク吸収性及び画像安定性の点から、無機微粒子を含有するのが好ましい。

【0054】

上記有機微粒子としては例えば、乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合などにより得られるポリマー微粒子が好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノール樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス又はエマルジョン状のポリマー微粒子等が挙げられる。

【0055】

上記無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、擬ベーマイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ベーマイトが好ましい。微粒子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は2

μm 以下が好ましく、200 nm以下がより好ましい。

更に、平均一次粒径が30 nm以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が30 nm以下のコロイダルシリカ、平均一次粒径が20 nm以下のアルミナ微粒子、又は平均細孔半径が2～15 nmの擬ベーマイトがより好ましく、特にシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ベーマイトが好ましい。

【0056】

シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相法）粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に気相法シリカ微粒子が好ましい。

【0057】

上記気相法シリカは、含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5～8個/ nm^2 で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2～3個/ nm^2 であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0058】

上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率がよく、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用媒体に適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0059】

上記気相法シリカの平均一次粒子径としては30 nm以下が好ましく、20 nm以下が更に好ましく、10 nm以下が特に好ましく、3～10 nmが最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が30 nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

【0060】

また、シリカ微粒子は、前述の他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、30質量%以上が好ましく、50質量%以上が更に好ましい。

【0061】

本発明の無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ベーマイト（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）が好ましい。アルミナ水和物は、種々の形態のものを用いることができるが、容易に平滑な層が得られることからゾル状のベーマイトを原料として用いることが好ましい。

【0062】

擬ベーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は1～30 nmが好ましく、2～15 nmがより好ましい。また、その細孔容積は0.3～2.0 cc/g が好ましく、0.5～1.5 cc/g がより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザー（例えば、コールター社製の商品名「オムニソープ369」）により測定できる。

また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下が更に好ましい。

【0063】

上述の微粒子をインクジェット記録用媒体に用いる場合は、例えば、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等公報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

【0064】

本発明のインク受容層を主として構成する、前述の水溶性樹脂と上記微粒子とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。

尚、透明性を保持する観点からは、微粒子特にシリカ微粒子に組み合わされる水溶性樹脂の種類が重要となる。前記気相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹸化度70~100%のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、鹸化度80~99.5%のポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。

【0065】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と前記シリカ微粒子の表面シラノール基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖単位とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造のインク受容層を形成され则认为られる。

インクジェット記録において、上述のようにして得られた多孔質のインク受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みの発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0066】

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

【0067】

(微粒子と水溶性樹脂との含有比)

微粒子(x)と水溶性樹脂(y)との質量含有比〔PB比(x:y)〕は、インク受容層の膜構造及び膜強度にも大きな影響を与える。即ち、質量含有比〔PB比〕が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積(単位質量当り)が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

【0068】

本発明のインク受容層は、上記質量含有比〔PB比(x:y)〕としては、該PB比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.5:1~10:1が好ましい。

【0069】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用媒体に応力が加わることがあるので、インク受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に裁断加工する場合、インク受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、インク受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、前記質量比(

x : y) としては 5 : 1 以下がより好ましく、一方インクジェットプリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、2 : 1 以上であることがより好ましい。

【0070】

例えば、平均一次粒子径が 20 nm 以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、質量比 (x : y) 2 : 1 ~ 5 : 1 で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が 30 nm 以下、空隙率が 50 ~ 80 %、細孔比容積が 0.5 ml / g 以上、比表面積が 100 m² / g 以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0071】

(架橋剤)

本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層は、前記の水溶性樹脂を含み、更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含む形態が好ましく、特に、前記微粒子と前記水溶性樹脂とを併用し、更に該水溶性樹脂を上記架橋剤により架橋硬化させてなる多孔質構造を有する形態がより好ましい。

【0072】

前記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好適に使用される。該ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩 (例えば、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩 (例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$)、メタ硼酸塩 (例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2)、四硼酸塩 (例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、五硼酸塩 (例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5) 等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。

【0073】

水溶性樹脂の架橋剤として、上記のホウ素化合物以外の化合物を使用することもできる。例えば、

ホルムアルデヒド、グリオキザール、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドスターチ、植物ガムのジアルデヒド誘導体等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、1, 2-シクロペンタンジオン、3-ヘキセン-2, 5-ジオン等のケトン系化合物；ビス(2-クロロエチル)尿素、ビス(2-クロロエチル)スルホン、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-s-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン、1, 3-ビス(ビニルスルホニル)-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス(ビニルスルホニルアセタミド)、ジビニルケトン、1, 3-ビス(アクリロイル)尿素、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；トリメチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン、メラミン、ベンゾグアナミン、メラミン樹脂等のメラミン化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、スピログリコールジグリシジルエーテル、フェノール樹脂のポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；

【0074】

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第 3017280 号、同第 2983611 号等に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第 3100704 号等に記載のカルボジイミド系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアリデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物；テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物；アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合

物；オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等：米国特許明細書第2725294号、米国特許明細書第2725295号、米国特許明細書第2726162号、米国特許明細書第3834902号等に記載の多価酸の無水物、酸クロリド、ビススルホナート化合物；米国特許明細書第3542558号、米国特許明細書第3251972号等に記載の活性エステル化合物等が挙げられる。

上記の架橋剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組合わせて用いることもできる。

【0075】

架橋硬化は、微粒子や水溶性樹脂等を含有する塗布液（以下、「塗布液A」ということがある。）及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ、（1）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（2）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、のいずれかの時に、pHが7を越える塩基性溶液（以下、「塗布液B」ということがある。）を上記塗布層に付与することにより行うことが好ましい。上記塩基性溶液は、更にpHが7.5以上が好ましく、特に8以上が好ましい。

上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にすると、下記の様に行われることが好ましい。即ち、インク受容層が、微粒子やポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を含有する塗布液（塗布液A）を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である場合、該架橋硬化は、（1）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、（2）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、の何れかの時に、pHが7を越える塩基性溶液（塗布液B）を上記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤たるホウ素化合物は、上記塗布液A、又は塗布液Bのいずれかに含有すればよく、塗布液A及び塗布液Bの両方に含有させておいてもよい。

上記架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。

【0076】

（媒染剤）

本発明のインクジェット記録用媒体においては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの改善を図るために、そのインク受容層に媒染剤を含有する形態が好ましい。

上記媒染剤としては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤をインク受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用が働き色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。この様な有機媒染剤及び無機媒染剤は夫々単独で使用してもよく、有機媒染剤及び無機媒染剤を併用してもよい。

【0077】

上記媒染剤の使用手順としては、微粒子と水溶性樹脂を含む前記塗布液Aに添加する方法、又は微粒子との間で凝集を生ずる懸念がある場合には、前記塗布液Bに添加して塗布する方法のどちらも利用できる。

上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。これら媒染剤は、インク受容層のインク吸収性を良化させる観点より、質量平均分子量が500～100000の化合物が好ましい。

上記ポリマー媒染剤としては、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」ということもある。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0078】

上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチルーp-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルーm-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエ

チル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド；

【0079】

トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート；

【0080】

N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0081】

具体的化合物としては、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド；

【0082】

N, N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウム

ウムブロマイド、トリメチルー3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチルー2-（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムスルホネート、トリメチルー3-（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。

その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルー2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0083】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体及び塩なども利用できる。このような化合物の例としては、例えば、アリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミン及びその塩（該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など）、ジアリルエチルアミン及びその塩（該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など）、ジアリルジメチルアンモニウム塩（該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど）が挙げられる。尚、これらのアリルアミン及びジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。

また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等の単量体（モノマー）を用いて重合し、重合後に加水分解によってビニルアミン構造単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0084】

上記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性或いはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、或いは相互作用が実質的に小さいモノマーを指す。

上記非媒染モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸アリールエステル；（メタ）アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；（メタ）アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0085】

上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート等が好ましい。

上記非媒染モノマーも、1種単独で又は2種以上を組合せて使用できる。

【0086】

更に、前記ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと他のモノマー（媒染モノマー、非媒染モノマー）との共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとSO₂との共重合体、ポリジアリルメチルアミン塩酸塩、ポリジアリル塩酸塩等に代表される環状アミン樹脂およびその誘導体（共重合体も含む）；ポリジエチルメタクリロイルオキシエチルアミン、ポリトリメチルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルベンジルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルヒドロキシエチルア

クリロイルオキシエチルアンモニウムクロリド等に代表される2級アミノ、3級アミノまたは4級アンモニウム塩置換アルキル（メタ）アクリレート重合体及び他のモノマーとの共重合体；ポリエチレンイミンおよびその誘導体、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリビニルアミン及びその誘導体等に代表されるポリアミン系樹脂；ポリアミドーポリアミン樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂等に代表されるポリアミド樹脂；カチオン化でんぷん、キトサンおよびキトサン誘導体等に代表される多糖類；ジシアンジアミドホルマリン重縮合物、ジシアンジアミドジエチレントリアミン重縮合物等に代表されるジシアンジアミド誘導体；ポリアミジンおよびポリアミジン誘導体；ジメチルアミンエピクロロヒドリン付加重合物等に代表されるジアルキルアミンエピクロロヒドリン付加重合物およびその誘導体；第4級アンモニウム塩置換アルキル基を有するスチレン重合体およびその他のモノマーとの共重合体等も好適に挙げることができる。

【0087】

前記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-157277号、同10-217601号、特開2001-138621号、同2000-211235号、同2001-138627号、特開平8-174992号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。

【0088】

本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物等が挙げられる。

無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【0089】

具体的化合物としては、例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩基性乳酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、塩基性スルファミン酸アルミニウム、塩基性ギ酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩基性アルミニウムグリシネート、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、乳酸ジルコニル、コハク

酸ジルコニル、しゅう酸ジルコニル、酢酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、乳酸ジルコニウムナトリウム、塩基性ジルコニウムグリシネート、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸 n 水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸 n 水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

【0090】

上記の中でも、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩基性乳酸アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、塩基性硝酸アルミニウム、塩基性スルファミン酸アルミニウム、塩基性ギ酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩基性アルミニウムグリシネート、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物等のアルミニウム含有化合物；四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン等のチタン含有化合物；及び、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、乳酸ジルコニル、コハク酸ジルコニル、しゅう酸ジルコニル、酢酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、乳酸ジルコニウムナトリウム、塩基性ジルコニウムグリシネート、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム等のジルコニウム含有化合物が好ましく、特に塩基性ジルコニウム及び／又は塩基性アルミニウム塩が好ましい。

【0091】

本発明に用いる無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第ⅠⅠⅠB族シリーズの金属化合物（塩又は錯体）が好ましい。

また、本発明でインク受容層に含まれる上記媒染剤の含有量は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 15\text{ g/m}^2$ がより好ましく、特に $0.5\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0092】

（その他の成分）

本発明のインクジェット記録用媒体は、必要に応じて、更に各種の公知添加剤、例えば酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、にじみ防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含有することができる。

【0093】

本発明において、インク受容層に上記酸を添加して、インク受容層の表面pHを3～7、好ましくは4～6に調整することで、白地部の耐黄変性を向上させることができる。上記の表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J. TAPPI）の定めた表面PHの測定の内、A法（塗布法）により測定を行う。例えば、上記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用PH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【0094】

この様な酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミ

ン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩（Zn, Al, Ca, Mg等の塩）、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフタレンジスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、 γ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、インク受容層の表面pHが3～7になるように決めればよい。

【0095】

上記の酸としては、金属塩（例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩）、又はアミン塩（例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど）の形態で使用してもよい。

既述の本発明に係わる多価金属塩は、上記の様な酸として作用して、インク受容層の表面pHを3～7に調製する為に用いることもできる。

【0096】

本発明においては、インク受容層が紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤などの保存性向上剤を含有することが好ましい。

これら紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤としては、アルキル化フェノール化合物（ヒンダードフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオエーテル結合を有する脂肪族、芳香族及び／又は複素環式化合物、ビスフェノール化合物、O-、N-及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物（TEMPO化合物を含む）、2-（2-ヒドロキシフェニル）1, 3, 5-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化物スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

【0097】

これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、チオエーテル結合を有する脂肪族、芳香族及び／又は複素環式化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

【0098】

具体的な化合物例としては、特開2002-36717号、特開平2002-86904号、特願2002-13005号、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、EP1138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開昭47-10537号、

同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号；

【0099】

特公昭45-4699号、同54-5324号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309401号、同309402号、同310551号、同第310552号、同第459416号、ドイツ公開特許第3435443号、特開昭54-48535号、同60-107384号、同60-107383号、同60-125470号、同60-125471号、同60-125472号、同60-287485号、同60-287486号、同60-287487号、同60-287488号、同61-160287号、同61-185483号、同61-211079号、同62-146678号、同62-146680号、同62-146679号、同62-282885号、同62-262047号、同63-051174号、同63-89877号、同63-88380号、同66-88381号、同63-113536号；

【0100】

同63-163351号、同63-203372号、同63-224989号、同63-251282号、同63-267594号、同63-182484号、特開平1-239282号、特開平2-262654号、同2-71262号、同3-121449号、同4-291685号、同4-291684号、同5-61166号、同5-119449号、同5-188687号、同5-188686号、同5-110490号、同5-1108437号、同5-170361号、特公昭48-43295号、同48-33212号、米国特許第4814262号、同第4980275号等の各公報に記載のものが挙げられる。

【0101】

前記その他の成分は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。該その他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油滴化して添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用媒体では、該その他の成分の添加量としては、0.01~10 g/m²が好ましい。

【0102】

また、無機微粒子の分散性を改善する目的で、無機表面をシランカップリング剤で処理してもよい。該シランカップリング剤としては、カップリング処理を行なう部位の他に、有機官能性基（例えば、ビニル基、アミノ基（1級~3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基）、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基、チオエーテル基等）を有するものが好ましい。

【0103】

本発明において、インク受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリ

ン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコール類（例えば、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等）等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、第1の塗布液及び第2の塗布液において使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0104】

上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアンモニウムベタイン型、スルホンアンモニウムベタイン型、アンモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例えば、米国特許第3，843，368号、特開昭59-49535号、同63-236546号、特開平5-303205号、同8-262742号、同10-282619号、特許第2514194号、特許2759795号、特開2000-351269号の各公報等に記載されているものを好適に使用できる。上記両性界面活性剤のなかでも、アミノ酸型、カルボキシアンモニウムベタイン型、スルホンアンモニウムベタイン型が好ましい。上記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0105】

前記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えばステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム）、アルキル硫酸エステル塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン）、スルホン酸塩（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホコハク酸塩（例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。

前記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

【0106】

前記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーションなどの方法を用いてパーフルオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物があげられる。

例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどがあげられる。

【0107】

前記シリコン系界面活性剤としては、有機基で変性したシリコンオイルが好ましく、シロキサン構造の側鎖を有機基で変性した構造、両末端を変性した構造、片末端を変性した構造をとり得る。有機基変性としてアミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

【0108】

本発明で界面活性剤の含有量としては、インク受容層用塗布液に対して0.001～2.0%が好ましく、0.01～1.0%がより好ましい。また、インク受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布を行なう場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0109】

本発明において、インク受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。上記高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物で、水溶性又は疎水性

の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えばアジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えばリン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えばリノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

【0110】

（支持体）

本発明に用いる支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれも使用できる。インク受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。また、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク、CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク、更には書き換え型光ディスクを支持体として用いレーベル面側にインク受容層を付与することもできる。

【0111】

上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る耐熱性を有するものが好ましい。この様な材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50～200 μm が好ましい。

【0112】

高光沢性の不透明支持体としては、インク受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に準拠して求められる値である。その様な支持体としては具体的には、下記の支持体が挙げられる。

【0113】

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等を使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム、或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。

白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジコート紙も好ましい。

【0114】

上記不透明支持体の厚みについては特に制限はないが、取り扱い易さの点で、50～300 μm が好ましい。

また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等の表面処理を施したものを使用するのが好ましい。

【0115】

次に、上記レジコート紙に用いられる原紙について詳述する。

該原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及び／又はLDPの含有率としては、10質量%～70質量%が好ましい。

【0116】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも好適である。また原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜に添加することができる。

【0117】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500 ml が好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%であるものが好ましい。尚、4メッシュ残分は20質量%以下であることが好ましい。

【0118】

原紙の坪量としては、30～250 g が好ましく、特に50～200 g が好ましい。原紙の厚さとしては、40～250 μm が好ましい。原紙は、抄紙段階又は抄紙後にカレンダー処理を施して高平滑性を付与することもできる。原紙密度は0.7～1.2 g/ m^2 (JIS P-8118準拠) が一般的である。

更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200 g が好ましい。

【0119】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中に添加できるものと同様のサイズ剤を使用できる。

原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定される値で、5～9であることが好ましい。

【0120】

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び／又は高密度ポリエチレン(HDPE)であるが、更に低密度のL-LDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0121】

特に、インク受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙等で頻繁に実施されている様に、ルチル型又はアナターゼ型の酸化チタン及び蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度や白色度及び色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としてはポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はされないが、表裏面層とも10～50 μm が好適である。更にポリエチレン層上にインク受容層との密着性を付与する為に、下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステルやゼラチン、PVAが好ましい。また該下塗り層の厚みとしては、0.01～5 μm が好ましい。

【0122】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、熔融ポリエチレンを原紙の表面上に押し出してコーティングする工程で、所謂、型付け処理を行なって通常の写真印画紙で得られる様なマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0123】

支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水溶性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される上記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0124】

バックコート層に用いられる上記水溶性バインダーとしては、例えば、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤や抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0125】

(インクジェット記録用媒体の作製)

本発明のインクジェット記録用媒体のインク受容層は、例えば、支持体表面に少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含む第1の塗布液(「塗布液(A)」と言うこともある。)を塗布し、(1)該塗布と同時に、(2)該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、少なくとも媒染剤を含むpHが7を越える第2の塗布液(「塗布液(B)」と言うこともある。)を付与した後、該第2の塗布液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法(Wet-on-Wet法)により形成されるのが好ましい。ここで、本発明に係わる酸性基含有化合物と2価以上の金属から形成される錯体は、上記第1の塗布液(塗布液(A))或いは第2の塗布液(塗布液(B))の少なくとも一方に含有されるか、上記第1の塗布液(塗布液(A))に上述の2価以上の金属が、第2の塗布液(塗布液(B))に上述の酸性基含有化合物が含有されるか、上記第1の塗布液(塗布液(A))に上述の酸性基含有化合物が、第2の塗布液(塗布液(B))に上述の2価以上の金属が含有されるのが好ましい。また、上記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤も、上記塗布液(A)或いは塗布液(B)の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。

この様にして架橋硬化させたインク受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

【0126】

上記の様にすると、媒染剤がインク受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が効果的に十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は上記塗布液(A)に含有させてもよく、その場合は、塗布液(A)と塗布液(B)の媒染剤は同じものでも異なってもよい。

【0127】

本発明において、少なくとも微粒子(例えば、気相法シリカ)と水溶性樹脂(例えば、ポリビニルアルコール)とを含有するインク受容層用塗布液(塗布液(A))は、例えば

、以下の様にして調製することができる。即ち、

気相法シリカ微粒子と分散剤を水中に添加して（例えば、水中のシリカ微粒子は10～20質量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、エム・テクニク（株）製の「クレアミックス」）を用いて、例えば10000rpm（好ましくは5000～20000rpm）の高速回転の条件で、例えば20分間（好ましくは10～30分間）かけて分散させた後、架橋剤（ホウ素化合物）、ポリビニルアルコール（PVA）水溶液（例えば、上記気相法シリカの1/3程度の質量のPVAとなる様に）を加え、更に本発明の酸性基含有化合物と金属から形成される錯体をインク受容層用塗布液に含ませる場合には該化合物を加えて、上記と同じ回転条件で分散を行なうことにより調製することができる。得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを用いた塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質構造のインク受容層を形成することができる。

【0128】

また、上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散物の調製は、気相法シリカ水分散液を予め調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してもよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散液ではなく、粉体の気相法シリカを用いて上記の様に分散剤水溶液に添加してもよい。

気相法シリカは分散剤を用いた水分散物として用いると、インクジェット記録用媒体の光沢性が更に良好になるので好ましい。

上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径50～300nmの水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機や媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等の従来より公知の各種分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行い得るという観点から、攪拌型分散機、コロイドミル分散機又は高圧分散機が好ましい。

【0129】

また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0130】

また、上記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオチン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。

上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%～30%が好ましく、1%～10%がより好ましい。

【0131】

本発明のインク受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーズロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

【0132】

インク受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布と同時又は塗布した後に、該塗布層に塗布液（B）が付与されるが、該塗布液（B）は、塗布後の塗布層（A）が減率乾燥速度を示す様になる前に付与してもよい。即ち、インク受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に、媒染剤を導入することで好適に製造される。

【0133】

ここで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示す様になる前」とは、通常、インク受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶

剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、「化学工学便覧」（頁 7 0 7 ~ 7 1 2、丸善（株）発行、昭和 5 5 年 1 0 月 2 5 日）に記載されている。

【0 1 3 4】

上記の通り、第 1 の塗布液の塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示す様になるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に温度 5 0 ~ 1 8 0 °C で 0 . 5 ~ 1 0 分間（好ましくは、0 . 5 ~ 5 分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適切である。

【0 1 3 5】

上記第 1 の塗布層が減率乾燥速度を示す様になる前に付与する方法としては、（1）塗布液（B）を塗布層上に更に塗布する方法、（2）スプレー等の方法により噴霧する方法、（3）塗布液（B）中に該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0 1 3 6】

前記方法（1）において、塗布液（B）を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレイドコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等の様に、既に形成されている第 1 塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0 1 3 7】

上記媒染剤溶液（塗布液（B））の付与後は、一般に温度 4 0 ~ 1 8 0 °C で 0 . 5 ~ 3 0 分間加熱され、乾燥及び硬化が行われる。中でも、温度 4 0 ~ 1 5 0 °C で 1 ~ 2 0 分間加熱することが好ましい。

【0 1 3 8】

また、上記媒染剤溶液（塗布液（B））を、インク受容層塗布液（塗布液（A））を塗布すると同時に付与する場合、インク受容層塗布液（塗布液（A））及び媒染剤溶液（塗布液（B））を、該インク受容層塗布液（塗布液（A））が支持体と接触する様にして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後、乾燥硬化させることによりインク受容層を形成することができる。

【0 1 3 9】

上記の同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を温度 4 0 ~ 1 5 0 °C で 0 . 5 ~ 1 0 分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、温度 4 0 ~ 1 0 0 °C で 0 . 5 ~ 5 分間加熱することにより行なわれる。

【0 1 4 0】

上記の同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコーターにより行った場合、同時に吐出される 2 種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口の附近で、即ち、支持体上に移る前に重層が形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された 2 層の塗布液は、支持体に移行する際に、既に 2 液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される 2 液が混合して増粘し易くなり、塗布作業に支障を来す場合がある。従って、上記の様に同時重層塗布する際は、インク受容層塗布液（塗布液（A））と媒染剤溶液（塗布液（B））の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を上記 2 液間に介在させて同時 3 重層塗布することが好ましい。

【0 1 4 1】

上記バリアー層液については、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（例えば、ヒドロキシプロピルメ

・チルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等)、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0142】

支持体上にインク受容層を形成した後、該インク受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性や光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる（即ち、インク吸収性を低下させる）要因となることがあるため、空隙率の低下が少ない条件を設定して行うことが肝要である。

【0143】

カレンダー処理を行う場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cmが好ましく、100～200 kg/cmがより好ましい。

【0144】

上記インク受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8 nL/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15 μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録用媒体の場合には、インク受容層の層厚としては、10～50 μmが好ましい。

【0145】

また、インク受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.050 μmが好ましく、0.01～0.035 μmがより好ましい。上記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所製の商品名「ボアサイザー9320-PC2」）を用いて測定することができる。

【0146】

また、インク受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、インク受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。このヘイズ値は、ヘイズメーター（例えば、スガ試験機（株）製の「HGM-2DP」）を用いて測定することができる。

【0147】

本発明のインクジェット記録用媒体を構成する層（例えば、インク受容層或いはバック層など）には、ポリマー微粒子の分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化やカール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性の改良の目的で使用される。該ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-131664号、同62-110066号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止することができる。

【0148】

また、本発明のインクジェット記録用媒体は、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

【0149】

（インクジェット記録方法）

本発明のインクジェット記録方法は、上述したインクジェット記録用媒体の上に、少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を

含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、上記マゼンタ染料及び／又はシアン染料の酸化電位が0.8 V (vs SCE) よりも貴であるインクジェット記録用インクセットを用いて画像を形成することを特徴とする。

【0150】

本発明では酸化電位が0.8 V (vs SCE) よりも貴であるマゼンタ染料及び／又はシアン染料が用いられる。該酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.0 V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.1 V (vs SCE) よりも貴であるものが更に好ましく、1.15 V (vs SCE) よりも貴であるものが特に好ましく、1.2 V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。

ここで、マゼンタ染料に、酸化電位が0.8 V (vs SCE) よりも貴であるシアン染料を併用すると、グレイバランスがとれ好ましい。

【0151】

上記酸化電位の値は、試料から電極への電子の移り易さを表わし、その値が大きい（酸化電位が貴である）ほど試料から電極への電子の移り難い、言い換えれば、酸化され難いことを表わす。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。

【0152】

該酸化電位の値については後述するが、化合物がボルタンメトリーにおいて陽極で、化合物の電子が引き抜かれる電位を意味し、その化合物の基底状態におけるHOMOのエネルギーレベルと近似的に一致すると考えられている。

【0153】

本発明者等は着色画像のオゾン堅牢性について研究したところ、着色画像に用いる化合物の酸化電位とオゾン堅牢性との間に相関があり、酸化電位の値が飽和カロメル電極 (SCE) に対してより貴である化合物を用いることにより、オゾン堅牢性が改良されることが分かった。

【0154】

着色画像のオゾン堅牢性が改良される理由としては、化合物とオゾンガスのHOMO（最高被占軌道）及びLUMO（最低空軌道）の関係によって説明できる。即ち、着色剤のHOMOとオゾンガスのLUMOとの反応により着色剤が酸化されて、その結果、着色画像のオゾン堅牢性が低下していると考えられるため、オゾン堅牢性を向上させるには、着色剤のHOMOを下げてオゾンガスとの反応性を低下させればよい。

【0155】

酸化電位の値 (E_{ox}) は、当該業者が容易に測定することができる。測定方法に関しては、例えば、P. Delahay 著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954年、Interscience Publishers) や A. J. Bard 他著 “Electrochemical Methods” (1980年、John Wiley & Sons)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984年、技報堂出版社) に詳しく記載されている。

【0156】

ここで、酸化電位の測定について具体的に説明する。酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いてSCE（飽和カロメル電極）に対する値として測定する。

また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については、上記の藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984年、技報堂出版社刊) 頁101～118に記載がある。

【0157】

酸化電位の値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度

偏位することがあるが、標準試料（例えばハイドロキノン）を用いて校正することにより、測定された電位の値の再現性を保証することができる。

【0158】

本明細書における酸化電位は、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含む N, N-ジメチルホルムアミド中（化合物の濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）で、参照電極として SCE（飽和カロメル電極）、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用し、直流ポーラログラフィーにより測定した値を使用する。

【0159】

本発明に使用する染料は、上記の酸化電位を満足するものであればどのような構造のものでも使用できる。特にイエロー染料はもともと酸化電位が貴（HOMOが低い）ため、構造上の制約が少ない。以下に、上記酸化電位を満足するために必要な染料の構造について詳述する。

本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いて説明すると、ニトロ基、シアノ基、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができると言える。

【0160】

ハメットの置換基定数 σ_p 値について以下に説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために、1935年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年（McGraw-Hill）や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年（南光堂）に詳しい。

【0161】

上記置換基の他、一般に電子陰性度の高い原子を発色団の構成原子として多く含むほど酸化電位を貴とすることができる。従って、例えば、発色団の構成要素として、アリール基よりも不飽和ヘテロ環を用いた方が酸化電位を貴とすることができる。電子陰性度の高いヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を挙げることができ、特に窒素原子が好ましい。

【0162】

従って、本発明で用いる染料は発色団がヘテロ原子で構成されているもの、不飽和ヘテロ環を含むもの、電子吸引性基を含むものが好ましい。

ヘテロ原子で構成されている好ましい発色団としては、アゾ染料、アゾメチン染料、フタロシアニン染料等を挙げることが出来るが、特にアゾ染料が好ましい。

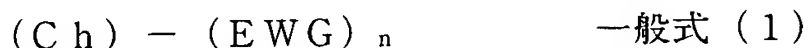
不飽和ヘテロ環としては、5又は6員の不飽和ヘテロ環が好ましく、チオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環などを例として挙げられる。不飽和ヘテロ環は、炭化水素環又はヘテロ環との縮合環を形成してもよい。含窒素ヘテロ環の場合には、窒素原子は4級化されていてもよい。また、互変異性となり得るヘテロ環については、互変異性体の1つのみを記載している場合でも、他の互変異性体も合わせて含まれる。上記の内、好ましいものはチアゾール環、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環である。特に好ましくは、イソチアゾール環、ピラゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、ピリジン環である。

【0163】

好ましい電子吸引性の置換基としては、ハメットの σ_p 値が0.40以上の置換基が好ましく、更に0.45以上の置換基が好ましく、特に0.50以上の置換基が好ましい。また、発色団上の置換基として複数の電子吸引性基が存在する場合には、置換基の σ_p 値の総和が0.50以上のものが好ましく、0.60以上がより好ましく、特に0.70以上が好ましい。 σ_p が0.40以上の電子吸引性基の具体例については、前述の、J. A. Dean編「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)のものを挙げるができる。

【0164】

本発明に好適に用いられる染料は、下記一般式(1)で表される染料の組み合わせである。



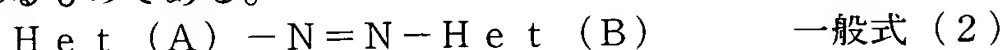
【0165】

一般式(1)において、Chは不飽和ヘテロ環を含む発色団を表し、EWGは後述する σ_p 値が0.40以上の電子吸引性の置換基を表す。nは1～8までの整数である。

上記Chとしては、不飽和ヘテロ環を発色団に有するアゾ染料、フタロシアニン染料、アゾメチン染料、キノン系染料(アントラキノン染料、アントラピリドン染料等)、カルボニウム染料(トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料等)、及びアジン系染料(オキサジン、チアジン等)の各発色団が挙げられる。好ましいものは不飽和ヘテロ環を発色団に有するアゾ染料、フタロシアニン染料、アゾメチン染料、及びアントラピリドン染料であり、特に好ましいものは、不飽和ヘテロ環を発色団に有するアゾ染料、フタロシアニン染料である。

【0166】

マゼンタ及びイエロー染料として用いることのできる好ましいアゾ染料は、下記一般式(2)で表されるものである。



【0167】

一般式(2)において、Het(A)及びHet(B)は5又は6員不飽和ヘテロ環を表わす。Het(A)及びHet(B)で表わされる不飽和ヘテロ環の例としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環などが挙げられる。これらの不飽和ヘテロ環は更に置換基を有していてもよい。不飽和ヘテロ環上の置換基同士が結合することで、炭化水素環又は不飽和ヘテロ環との縮合環を形成してもよく、更に縮合環上に置換基を有してもよい。含窒素不飽和ヘテロ環の場合には、窒素原子は4級化されていてもよい。また、互変異性となり得る不飽和ヘテロ環については、互変異性体の1つのみを記載している場合でも、他の互変異性体も合わせて含まれる。

染料が水溶性染料である場合には、置換基として更にイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。

【0168】

Het(A)及びHet(B)で表わされるヘテロ環として好ましくは、チアゾール環、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピラジン環である。更に好ましくは、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環である。特に好ましくはピラゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、ピリジン環である。

【0169】

Het(A)及びHet(B)は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基

、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0170】

中でもハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスホリル基、ホスホノ基、ホスフィノイル基、ホスホニル基、ホスフィノイルオキシ基、ホスフィノイルアミノ基のような置換基を上げることができるが、なかでも電子吸引性基が好ましく、特に σ_p が0.40以上の置換基が好ましい。 σ_p が0.40以上の置換基としては、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスホノ基、ホスホリル基他、電子吸引性基で置換されたアルキル基（トリハロメチル基、パーフルオロアルキル基、ジシアノメチル基、イミノメチル基等）、電子吸引性基で置換されたアルケニル基（トリシアノビニル基など）、4級塩置換基（スルホニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基）も挙げる事ができる。上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。その様な置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基などが挙げられる。

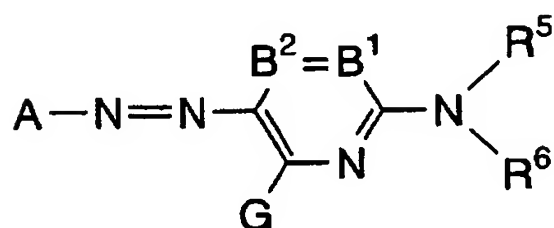
またヘテロ環上の置換基同士が結合することで、ヘテロ環と縮合環を形成してもよく、更に縮合環上に置換基を有してもよい。

【0171】

好ましいマゼンタ染料としては、下記一般式（M-I）で表されるものである。

【化6】

一般式（M-I）



【0172】

一般式（M-I）中、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹及びB²は各々-CR¹=及びCR²=を表すか、又はいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=もしくは-CR²=を表す。R⁵及びR⁶は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。

【0173】

G、R¹及びR²は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環

基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、又は複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。R¹とR⁵、又はR⁵とR⁶が結合して5又は6員環を形成してもよい。

【0174】

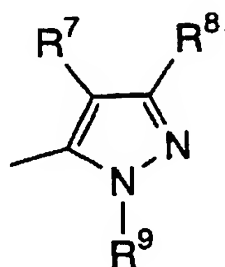
一般式 (M-I) において、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、及びSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。中でも下記一般式 (a) から (f) で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0175】

【化7】

一般式

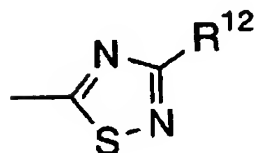
(a)



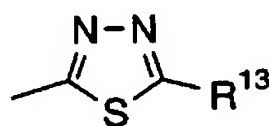
(b)



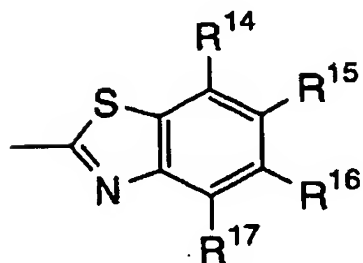
(c)



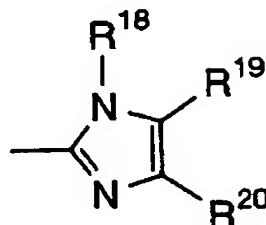
(d)



(e)



(f)



【0176】

上記一般式 (a) から (f) において、R⁷からR²⁰はG、R¹、R²で説明した置換基と同じ置換基を表す。一般式 (a) から (f) のうち、好ましいのは一般式 (a)、(b) で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式 (a) で表されるピラゾール環である。

【0177】

一般式 (M-I) において、 B^1 及び B^2 は各々 $-CR^1=$ 及び $CR^2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $-CR^1=$ 又は $-CR^2=$ を表すが、各々 $-CR^1=$ 、 $-CR^2=$ を表すものがより好ましい。

【0178】

R^5 、 R^6 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基を表わし、各基は更に置換基を有していてもよい。 R^5 、 R^6 で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。但し、 R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0179】

G、 R^1 、及び R^2 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0180】

G で表される置換基としては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、又は複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0181】

R^1 、 R^2 で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。 R^1 と R^5 、又は R^5 と R^6 が結合して 5 又は 6 員環を形成してもよい。

【0182】

A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、G で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 G、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げることができる。

【0183】

本発明の染料が水溶性染料である場合には、A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、G 上のいずれかの位置に置換基として、更にイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、及びスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウ

ムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

【0184】

本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基をあげることができる。

【0185】

本明細書において、芳香族基はアリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル及びm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが含まれる。

【0186】

複素環基には、置換基を有する複素環基及び無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基は5員又は6員環の複素環基が好ましい。前記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基及び2-フリル基が含まれる。

【0187】

アルキル及びアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニル基、無置換のアルキル及びアリールスルホニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基及びフェニルスルホニル基をあげることができる。

【0188】

アルキル及びアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルフィニル基、無置換のアルキル及びアリールスルフィニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基及びフェニルスルフィニル基をあげることができる。

【0189】

アシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

【0190】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

【0191】

アミノ基には、アルキル基、アリール基又は複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基及び複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が含まれる。

【0192】

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基及び2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

【0193】

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基及び無置換の複素環アミノ基が含まれる。前記複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。

【0194】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0195】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基及びo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0196】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0197】

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基及び無置換の複素環オキシ基が含まれる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0198】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基及び無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0199】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基及び無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0200】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ基、

ルアミノ及び3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0201】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基及びアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0202】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0203】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0204】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、及び無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

【0205】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0206】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基及びジ- (2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基が含まれる。

【0207】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

【0208】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0209】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0210】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無

置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0211】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0212】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。前記アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0213】

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基及び無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

【0214】

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基及び無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0215】

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基及び無置換の複素環スルホニル基が含まれる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

【0216】

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基及び無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

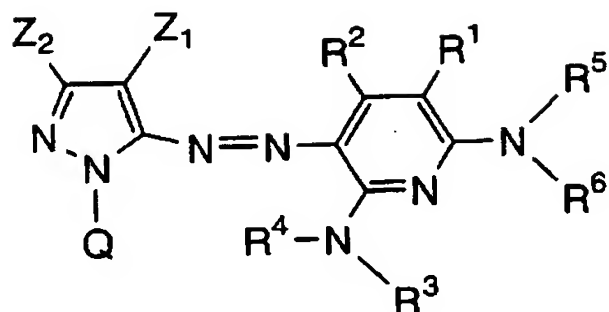
【0217】

本発明において、一般式(M-I)で表される染料は、好ましくは下記一般式(M-I')で表される染料である。

【0218】

【化 8】

一般式 (M-II)



【0219】

一般式 (M-I I) 中、 Z_1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。 Z_1 は σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45 以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60 以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0 を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数 2~20 のアシル基、炭素数 2~20 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1~20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~20 のアリールスルホニル基、炭素数 1~20 のカルバモイル基及び炭素数 1~20 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1~20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~20 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0220】

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 は一般式 (M-I) と同義である。 R^3 、 R^4 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表わす。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。 Z_2 は水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。 Q は水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でも Q は 5~8 員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記 5~8 員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子又は炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環及びチアン環等が挙げらる。

【0221】

一般式 (M-I I) で説明した各基は更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式 (M-I) で説明した置換基、 G 、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0222】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基 (例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基 (例えばベンゼンスルホニル基)) を例として挙げることができる。

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基 (例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基 (例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基 (例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基 (例えばフェニル

スルフィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。

【0223】

ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、及びヘテロ環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げることができる。 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0224】

前記一般式(M-I)で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R^5 及び R^6 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 及び R^6 が共に水素原子であることは無い。

【0225】

Gとして好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

【0226】

Aの内、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

【0227】

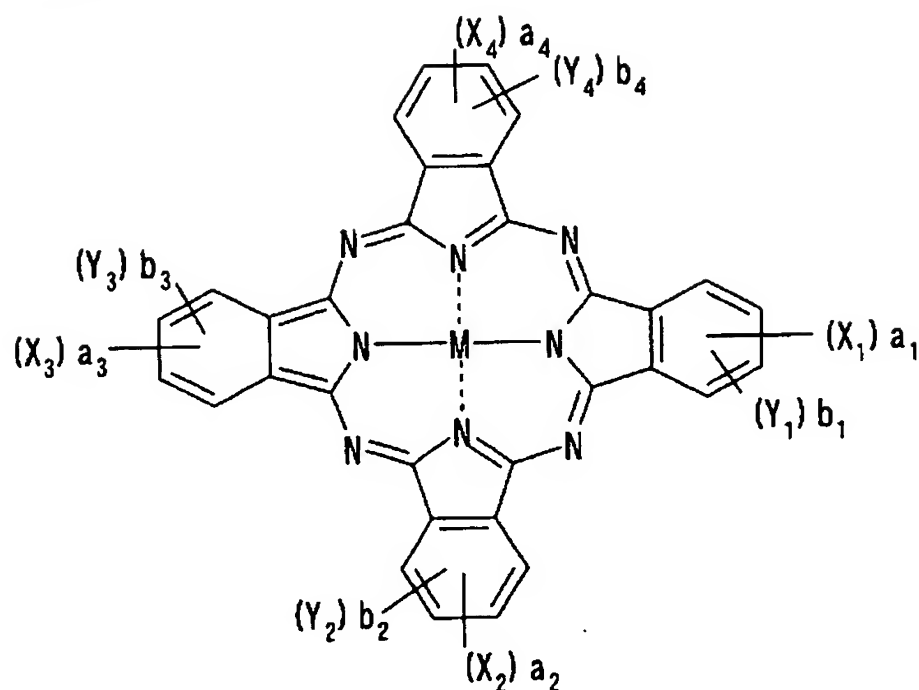
B^1 及び B^2 がそれぞれ $-CR^1=$ 、 $-CR^2=$ あり、 R^1 、 R^2 は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0228】

好ましいシアン染料としては、下記一般式(C-I)で表される染料を挙げることができる。

【化 9】

一般式 (C-I)



【0229】

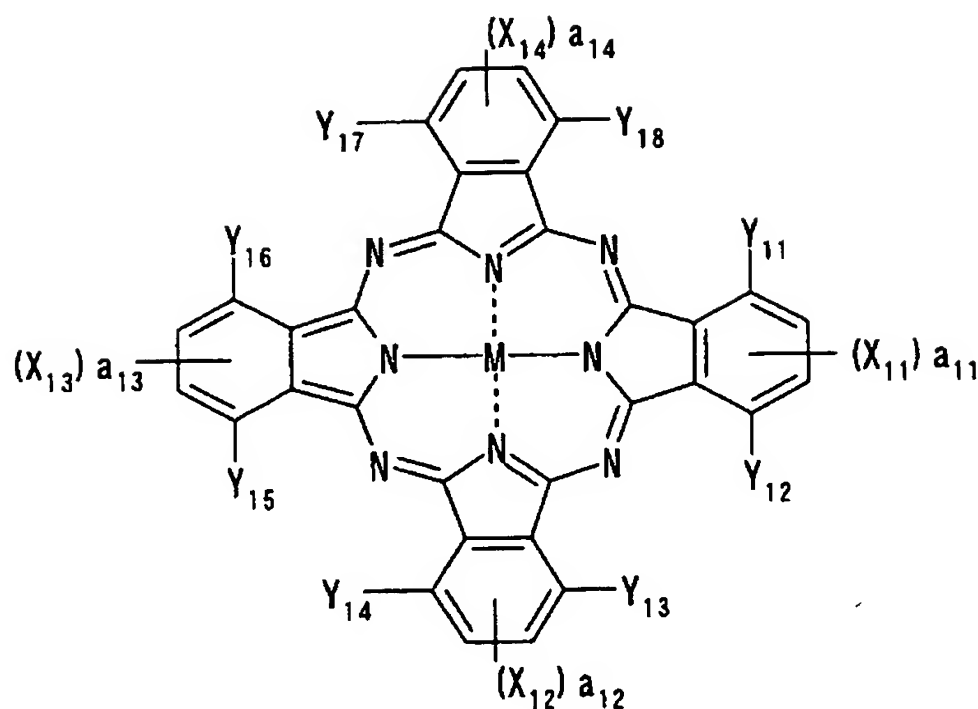
一般式 (C-I) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 はそれぞれ独立に σ_p が 0.40 以上の電子吸引性基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 はそれぞれ独立に一価の置換基を表す。 M は、水素原子、金属元素又はその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、及び $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表す。ただし $a_1 \sim a_4$ の総和は 2 以上であり、3 以上が好ましく、特に $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 1$ である場合が最も好ましい。染料が水溶性染料である場合には、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び 4 級アンモニウム基等が含まれる。

【0230】

前記一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン染料の中でも、一般式 (C-II) で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

【化10】

一般式 (C-II)



【0231】

一般式 (C-I I) において、 $X_{11} \sim X_{14}$ はそれぞれ独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、又は $-CO_2R_1$ を表す。 $Y_{11} \sim Y_{18}$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。 M は水素原子、金属原子又はその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれそれぞれ $X_{11} \sim X_{14}$ の置換基数を表し、独立に 1 又は 2 の整数を表す。

Z はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。

【0232】

一般式 (C-I I) 中、 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に 1 又は 2 の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【0233】

X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 及び X_{14} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 及び X_{14} が全て $-SO_2-Z$ であるが各 Z は互いに異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ が同時に置換した場合のように、互いに異なる置換基を含んでいてもよい。

【0234】

一般式 (C-I I) で表されるフタロシアニン染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0235】

$X_{11} \sim X_{14}$ としては、各々独立に $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、又は $CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ 、又は $SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。

【0236】

Z はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリー

ル基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0237】

R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換複素環基が最も好ましい。ただし R^1 、 R^2 が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が置換基中に有する場合が好ましい。

【0238】

$Y_{11} \sim Y_{18}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、及びスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1又は2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。 M は、水素原子、金属元素又はその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特にCuが最も好ましい。

【0239】

前記(C-I)もしくは(C-II)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、及びスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましく、特にリチウム塩は染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個以上有するものが好ましく、特にスルホ基及び／又はカルボキシル基を少なくとも2個以上有するものが特に好ましい。

【0240】

前記一般式(C-II)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0241】

本発明で好ましく使用されるフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の σ_p 値の合計で1.6以上となるように導入することが好ましい。

【0242】

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n=1 \sim 4$) 及び Y_m ($m=1 \sim 4$) の導入位置及び導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に

平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す 3 種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式 (C-I) 及び (C-II) で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の 3 種類に分類して定義する。

【0243】

- (1) β -位置換型: 2 及び又は 3 位、6 及び又は 7 位、10 及び又は 11 位、14 及び又は 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。
- (2) α -位置換型: 1 及び又は 4 位、5 及び又は 8 位、9 及び又は 12 位、13 及び又は 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料
- (3) α , β -位混合置換型: 1~16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料

【0244】

本明細書中において、構造が異なる (特に、置換位置が異なる) フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合置換型を使用する。

【0245】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(頁 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 共著、VCH 発行 "Phthalocyanines-Properties and Applications" (頁 1~54) 等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0246】

本発明の一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン化合物は、WO00/17275、同 00/08103、同 00/08101、同 98/41853、特開平 10-36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる α , β -位混合置換型混合物として得られる。

【0247】

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

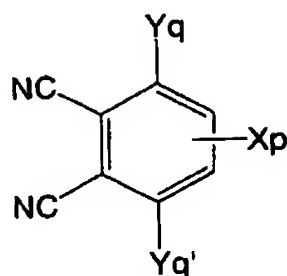
【0248】

それに対して、一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体 (化合物 P) 及び/又はジイミノインドリン誘導体 (化合物 Q) を一般式 (C-II-I) で表される金属誘導体と反応させて得られる。あるいは下記式で表される 4-スルホフタル酸誘導体 (化合物 R) と一般式 (C-II-I) で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

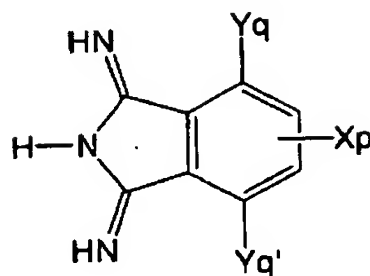
【0249】

【化 1 1】

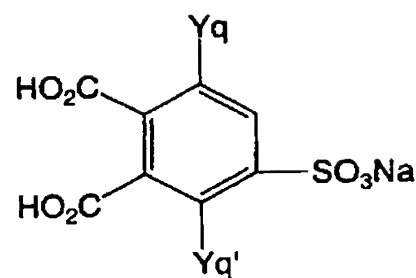
化合物 P



化合物 Q



化合物 R



【0250】

上記各式中、X_pは上記一般式(C-I I)におけるX₁、X₂、X₃、又はX₄に相当する。また、Y_q、Y_{q'}はそれぞれ上記一般式(C-I I)におけるY₁₁、Y₁₂、Y₁₃、Y₁₄、Y₁₅、Y₁₆、Y₁₇、又はY₁₈に相当する。化合物Rにおいて、M'はカチオンを表す。

【0251】

一般式(C-I I I): M-(Y)_d

一般式(C-I I I)中、Mは前記一般式(C-I I)のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1~4の整数である。

【0252】

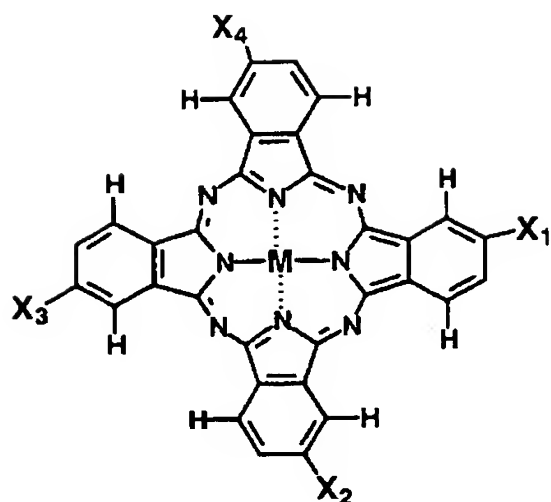
即ち、上記の合成法に従えば望みの置換基を特定の数だけ導入することができるのである。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は一般式(C-I)の合成法と比較して極めて優れたものである。

【0253】

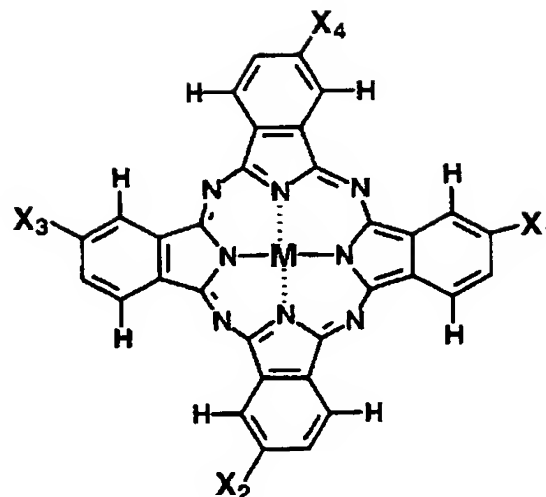
かくして得られる前記一般式(C-I I)で表されるフタロシアニン化合物は、通常、X_pの各置換位置における異性体である下記一般式(a)-1~(a)-4で表される化合物の混合物、即ちβ-位置換型となっている。

【0254】

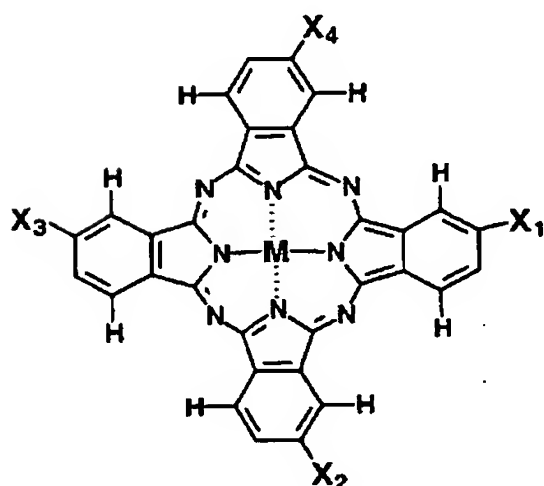
【化 12】



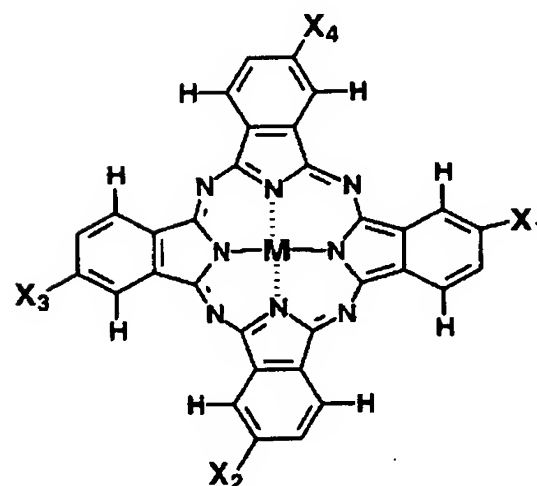
一般式(a)-1



一般式(a)-3



一般式(a)-2



一般式(a)-4

【0255】

上記合成法において、 X_p として全て同一のものを使用すれば X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 及び X_{14} が全く同じ置換基である β 位置置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 X_p として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式(C-I I)の染料の中でも互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できる為、特に好ましい。

【0256】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が 0.8 V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、中でも α 、 β -位混合置換型よりは β -位置置換型の方が色相や光堅牢性及びオゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

【0257】

前記一般式(C-I)及び(C-I I)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従えば合成することが可能であり、特開2002-302623号、特開2002-294097号、特開2002-249677号、特開2003-012952号に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0258】

本発明で用いるマゼンタ染料及び／又はシアン染料の酸化電位が 0.8 V (vs SC)

E) よりも貴であることを特徴とするが、シアン染料として広く用いられているフタロシアンは、会合体を形成している為に酸化電位が多少低くとも堅牢性を補償できるのに対し、マゼンタ染料は会合を形成するものではない為、堅牢性を高める為には酸化電位をシアン染料以上に貴に設定することが好ましい。

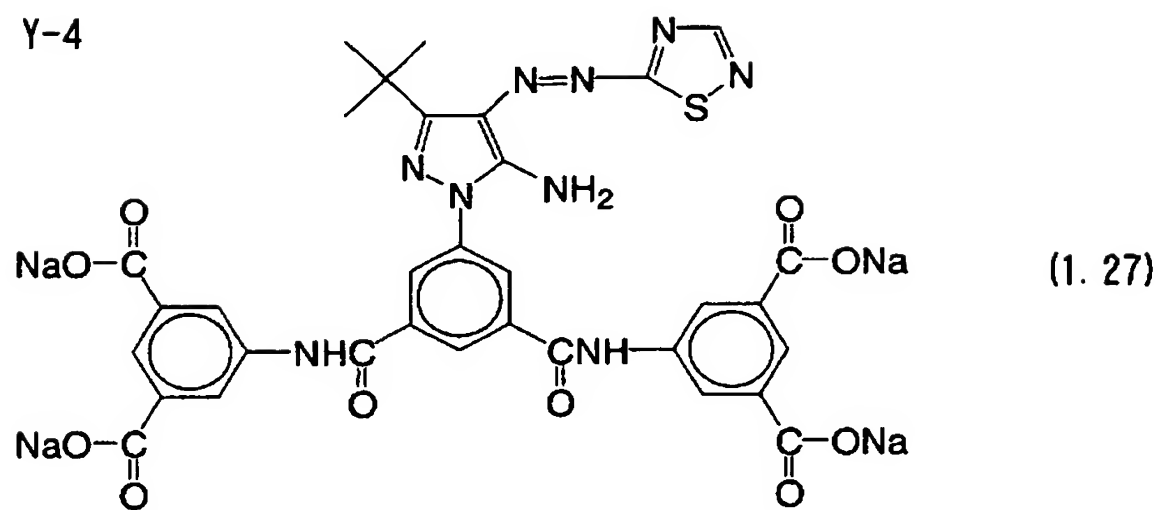
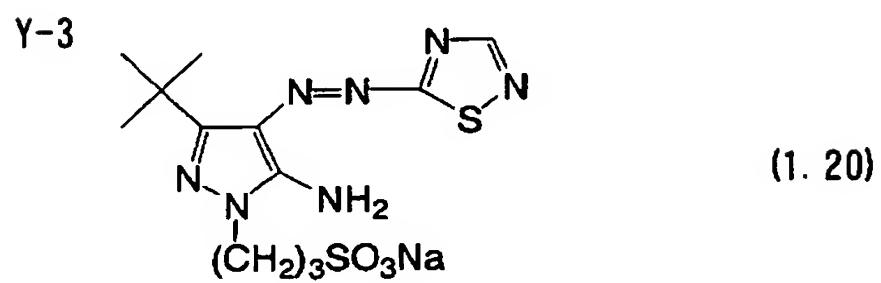
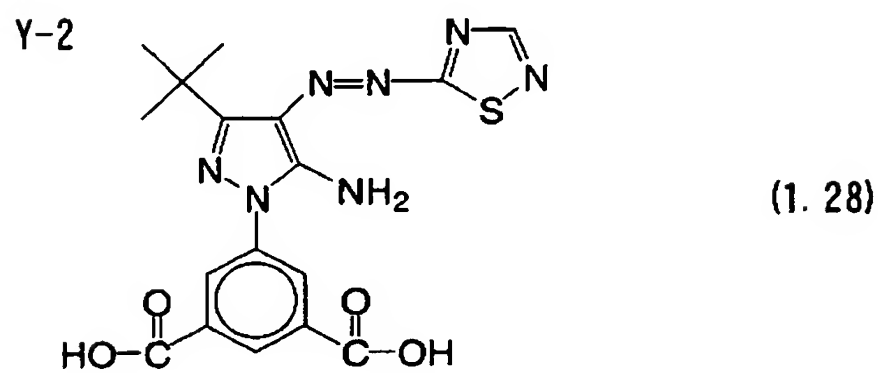
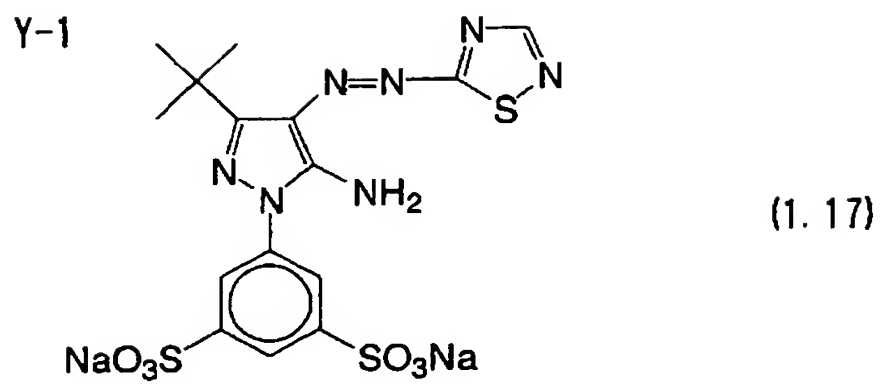
【0259】

以下に、本発明で用いることのできる染料の好ましい例を示すが、これらは本発明を具体的に説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。尚、括弧内に染料の酸化電位を示す。

【0260】

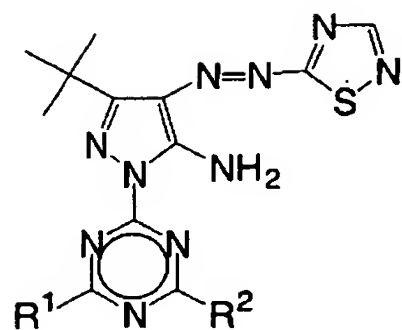
まず、本発明に用いることのできる、イエロー染料の具体例〔Y-1～Y-35〕を挙げる。

【化 1 3】



【 0 2 6 1 】

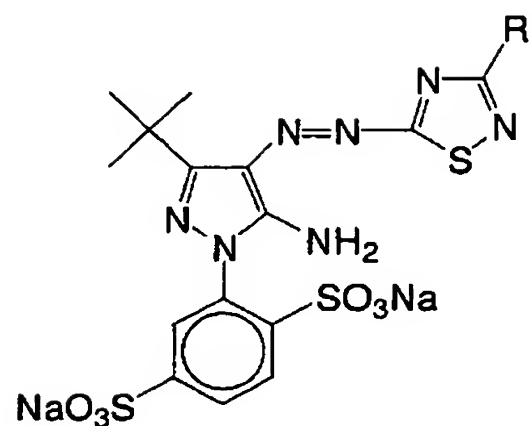
【化 1 4】



化合物 No.	R ¹	R ²	酸化電位 (V)
Y-5			1.37
Y-6	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	1.34
Y-7			1.35
Y-8			1.36
Y-9	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li		1.35
Y-10			1.39

【 0 2 6 2】

【化 15】

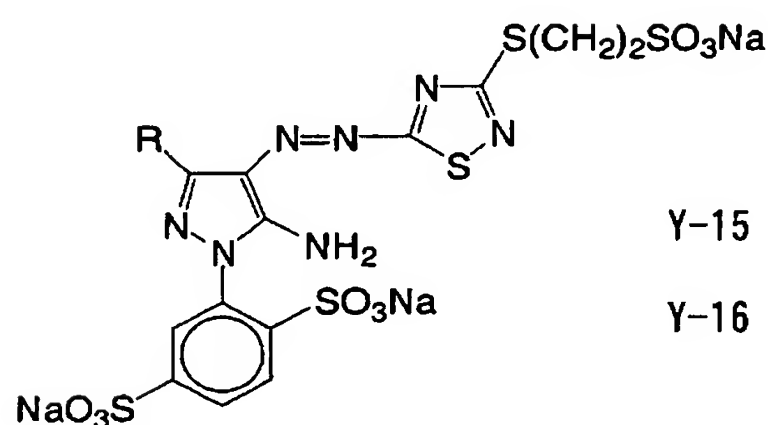


Y-11 $R = -S(CH_2)_2SO_3Na$ (1.20)

Y-12 $R = -Me$ (1.19)

Y-13 $R = -H$ (1.20)

Y-14 $R = -Ph$ (1.18)

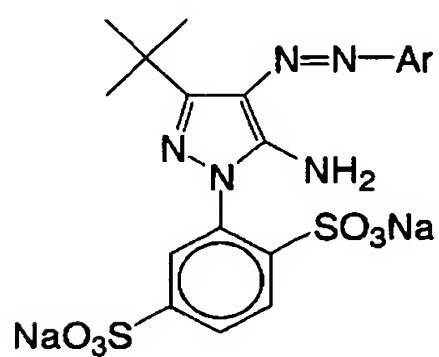


Y-15 $R = -Ph$ (1.16)

Y-16 $R = -OC_2H_5$ (1.16)

【0263】

【化 16】



Y-17 $Ar = -\text{thiazole ring with } CH_3$ (1.14)

Y-18 $Ar = -\text{thiazole ring with } H$ (1.20)

Y-19 $Ar = -\text{thiazole ring}$ (1.05)

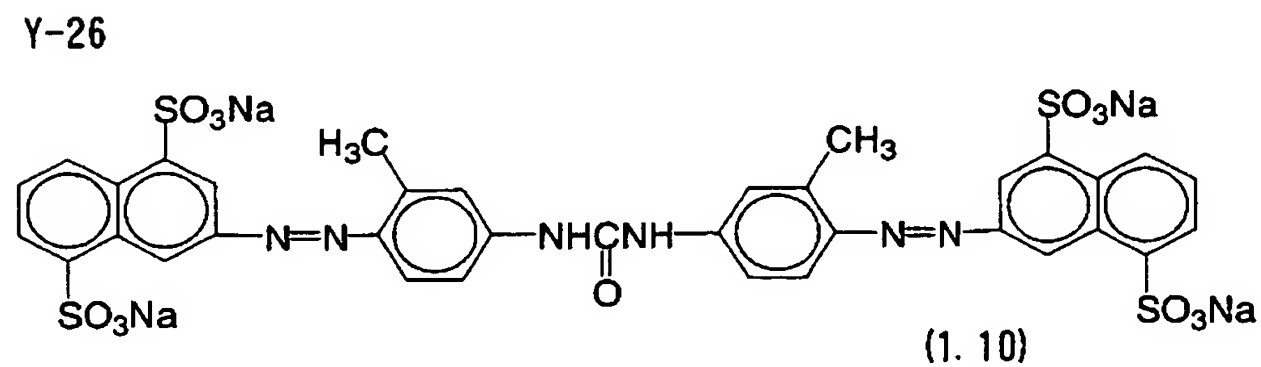
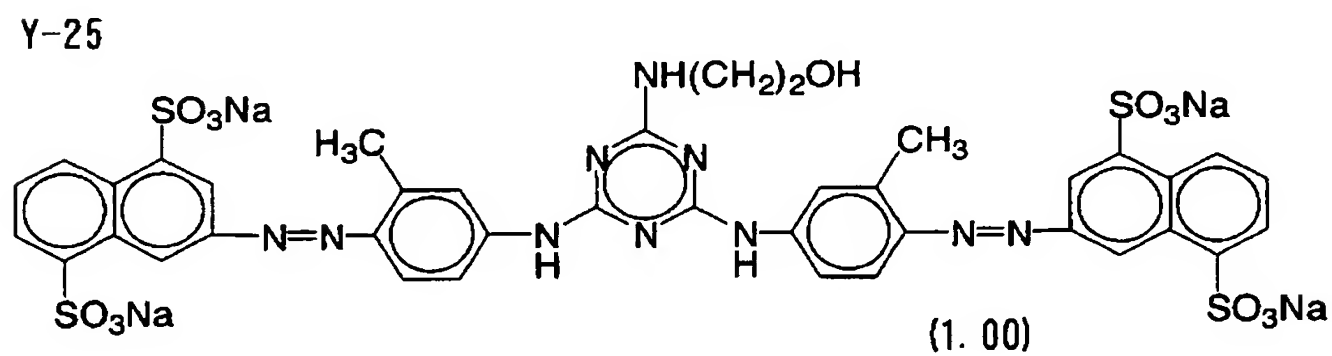
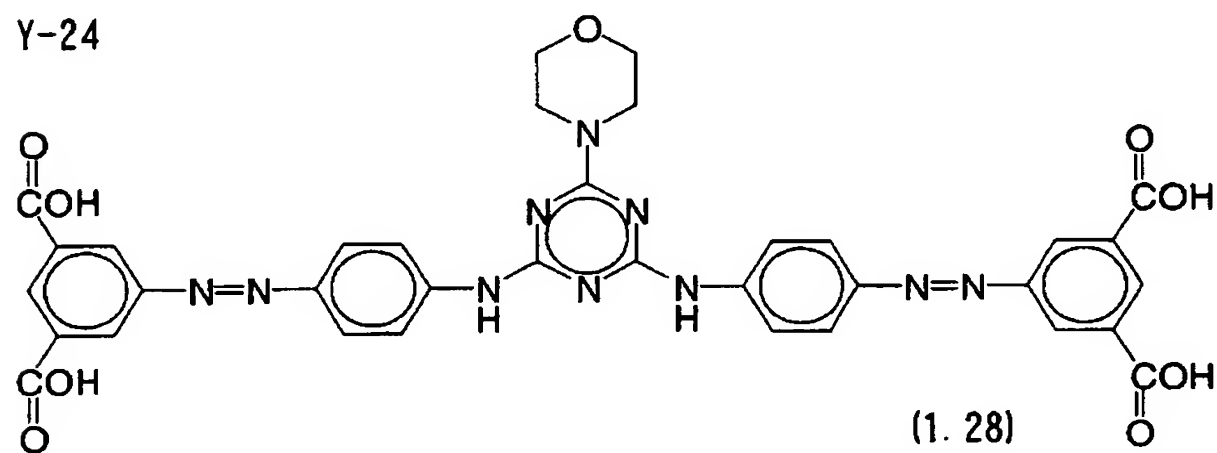
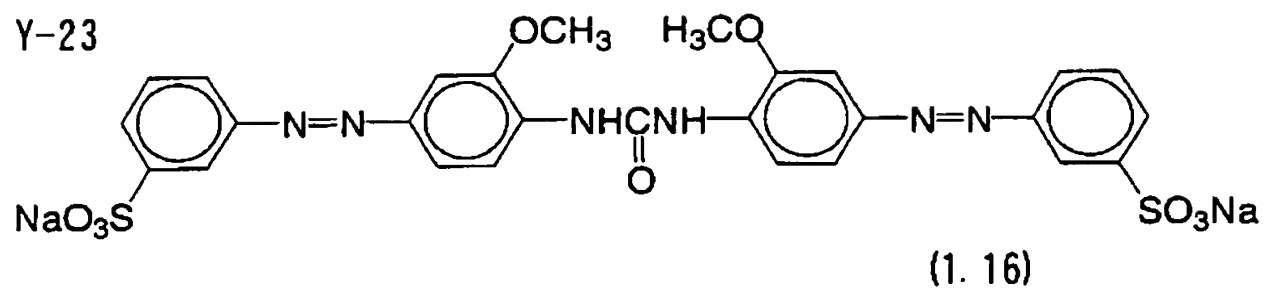
Y-20 $Ar = -\text{thiazole ring with } CH_3$ (1.09)

Y-21 $Ar = -\text{imidazole ring with } CN$ (1.00)

Y-22 $Ar = -\text{imidazole ring with } SCH_3$ (1.00)

【0264】

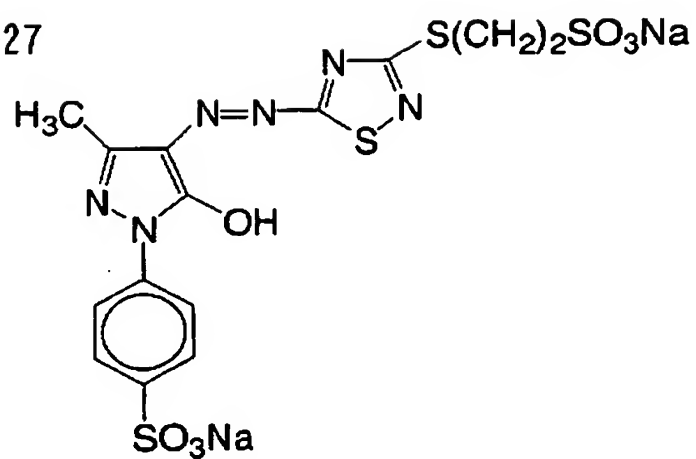
【化 17】



【 0 2 6 5 】

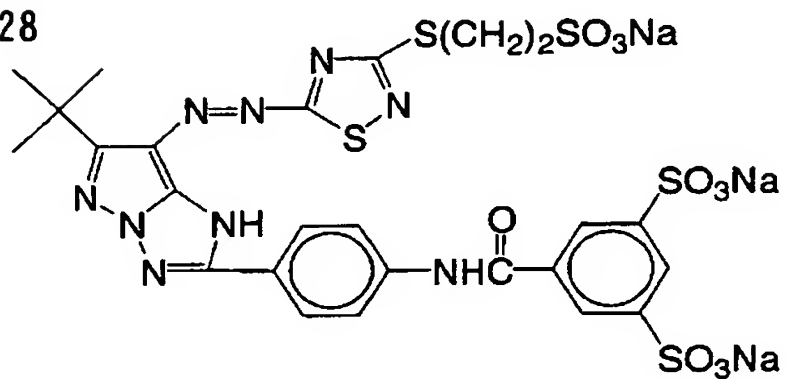
【化 18】

Y-27



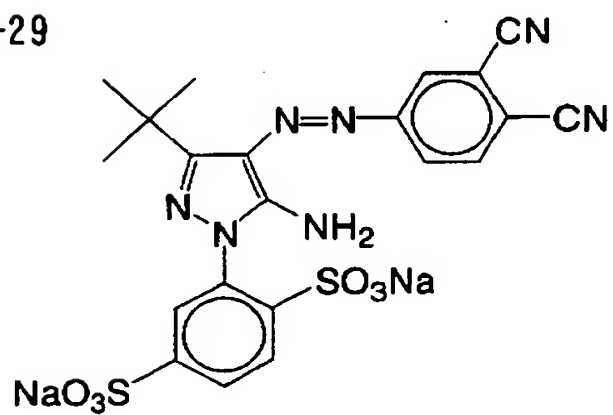
(1. 01)

Y-28

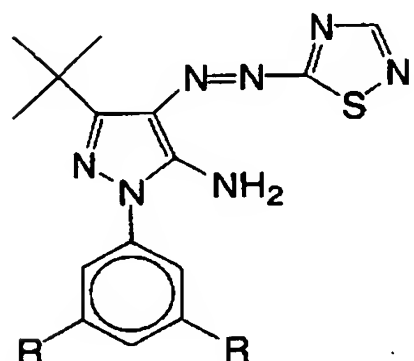


(1. 32)

Y-29



(1. 01)



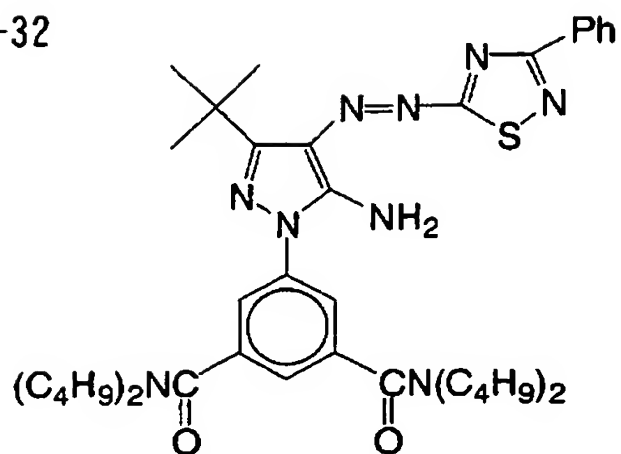
Y-30 R = —CON(C₄H₉)₂ (1. 20)

Y-31 R = —CO₂C₈H₁₇ (1. 21)

【0266】

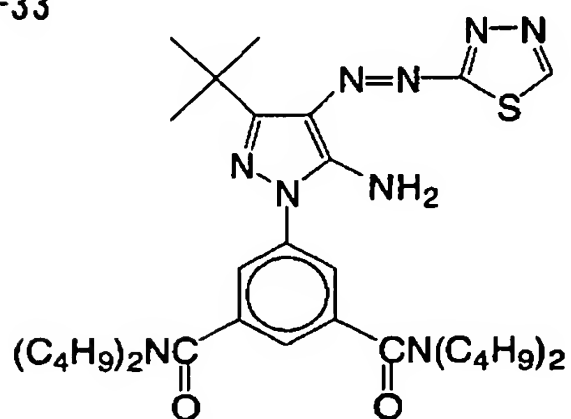
【化 19】

Y-32

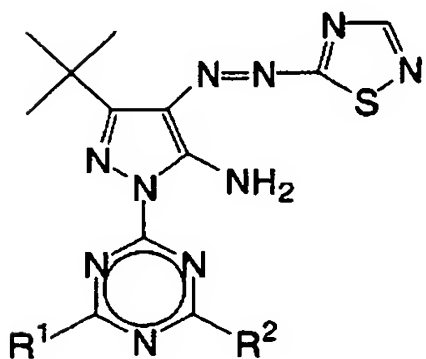


(1. 21)

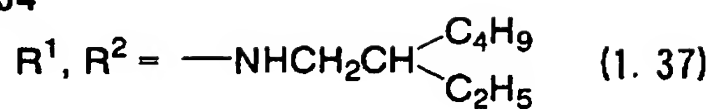
Y-33



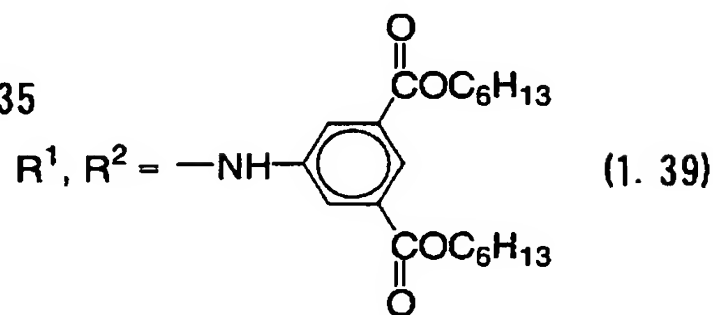
(1. 19)



Y-34



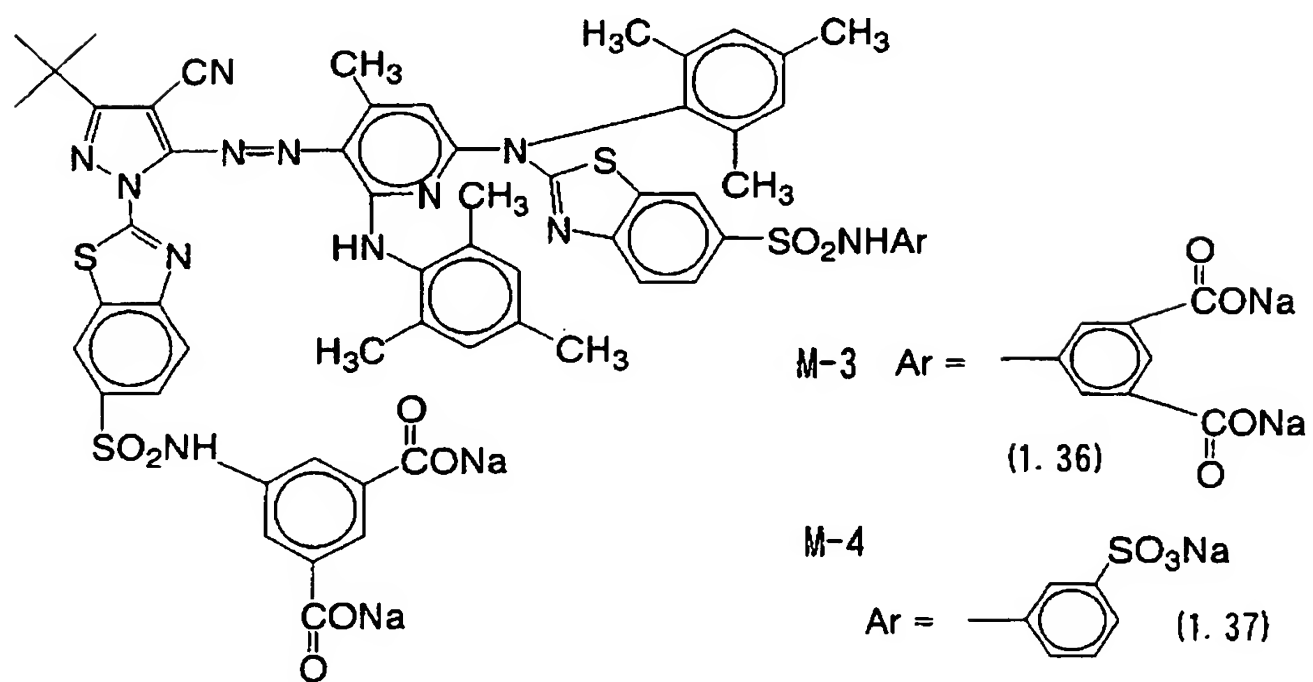
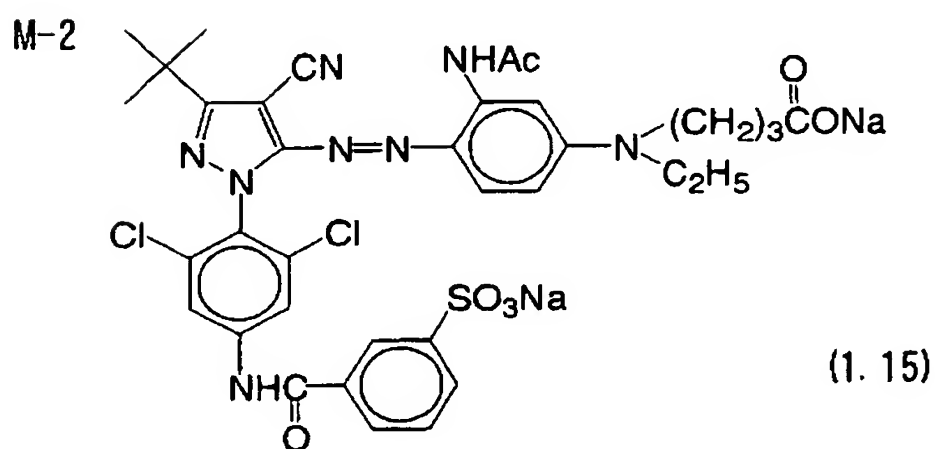
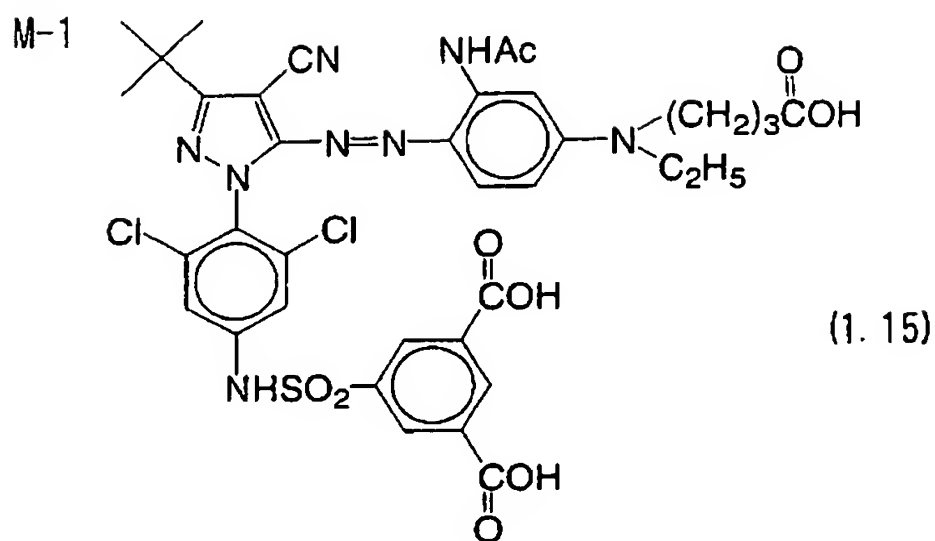
Y-35



【0267】

次に、本発明に用いることのできるマゼンタ染料の具体例〔M-1～M-26〕を挙げる。

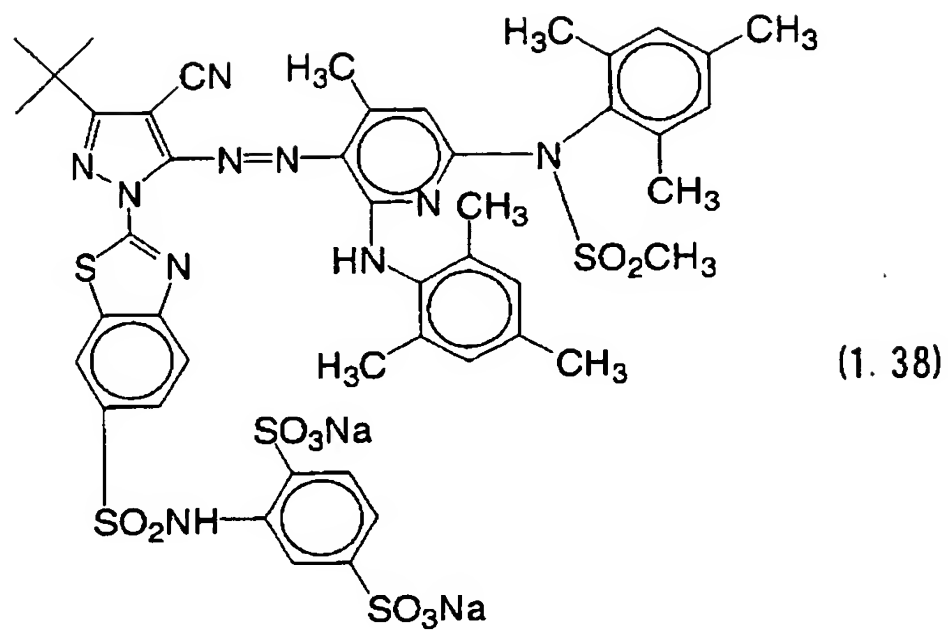
【化 20】



【0268】

【化 2 2】

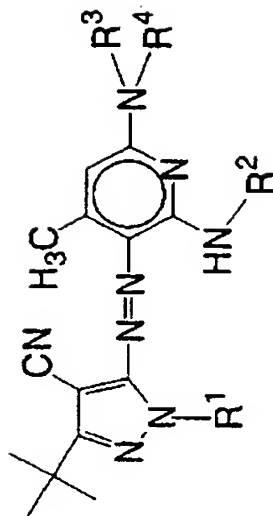
M-9



(1.38)

【 0 2 7 0 】

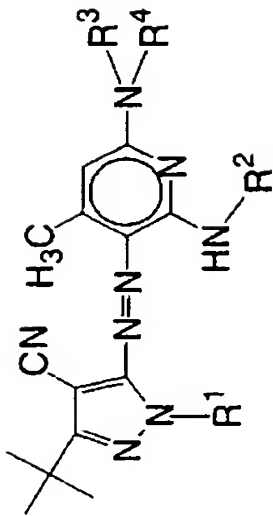
【化 2 3】



【 0 2 7 1】

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	酸化電位 (V)
M-10					1.38
M-11					1.39
M-12					1.40
M-13					1.39

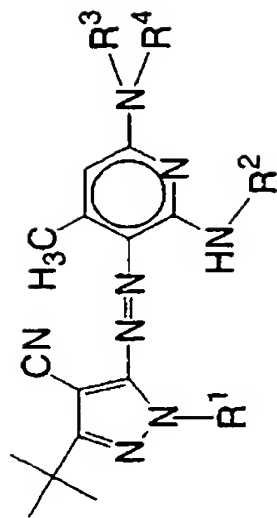
【化 2 4】



【0 2 7 2】

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	酸化電位 (V)
M-14					1.40
M-15					1.37
M-16					1.36
M-17					1.38

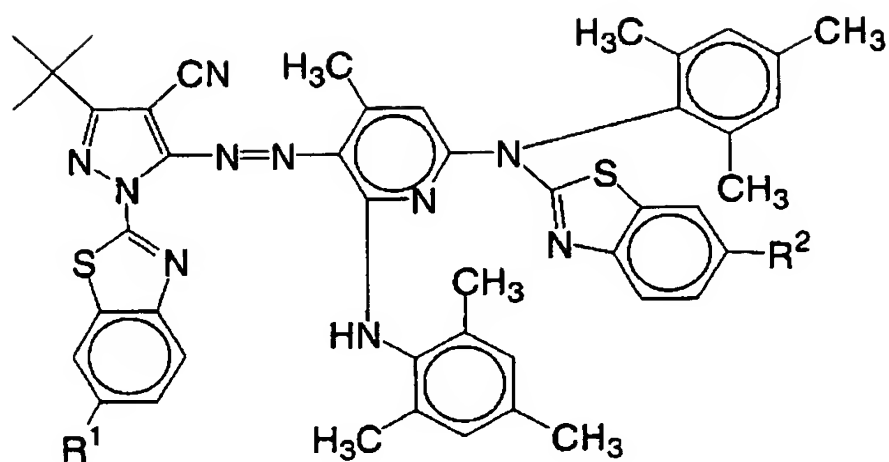
【化 25】



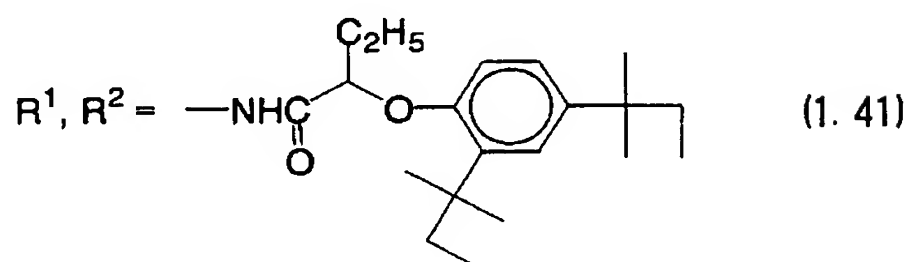
【0273】

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	酸化電位 (V)
M-18					1.35
M-19					1.37
M-20					1.38

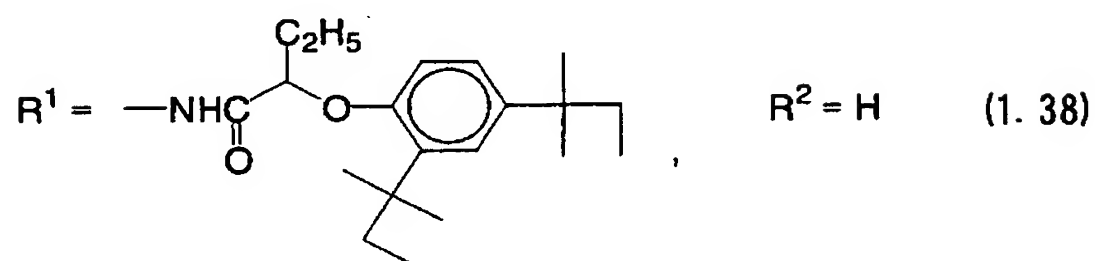
【化 26】



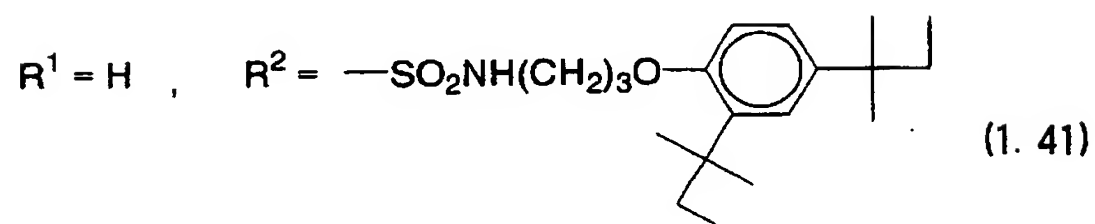
M-21



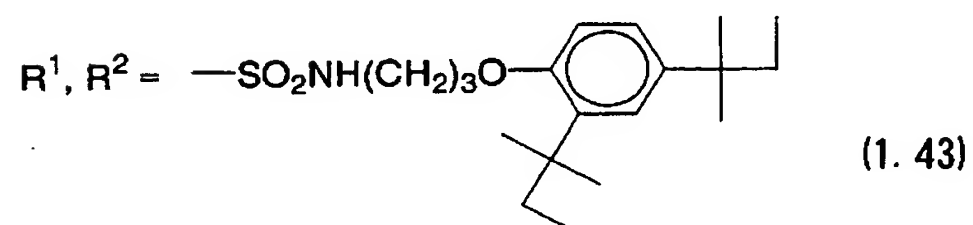
M-22



M-23

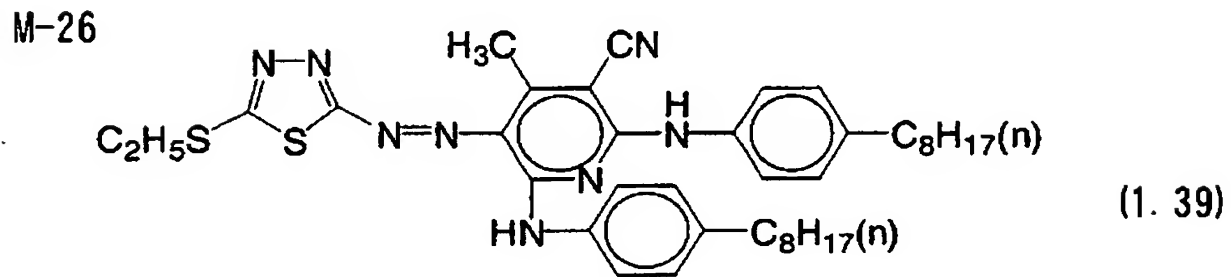
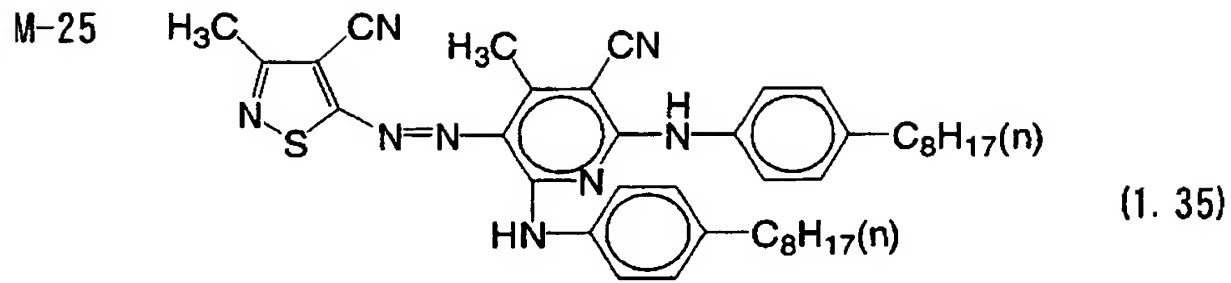


M-24



【 0 2 7 4 】

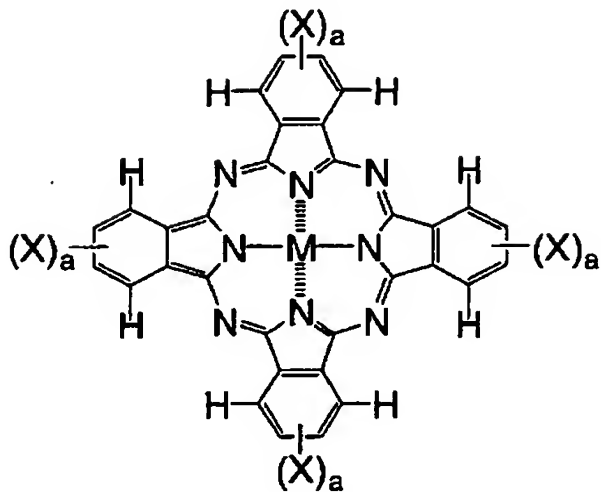
【化 27】



【0275】

次に、本発明に用いることのできるシアン染料の具体例〔C-1～C-50〕を挙げる。

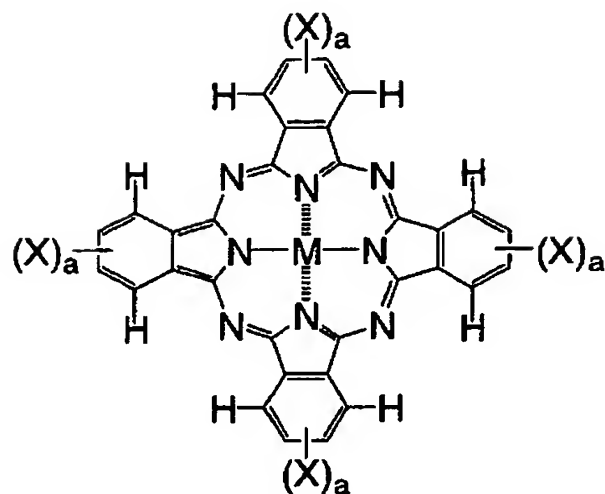
【化 28】



化合物 No.	M	X (σ_p 値)	a	酸化電位 (V)
C-1	Cu	 (0.65)	1	1.24
C-2	Cu	 (0.65)	1	1.19
C-3	Cu	 (0.65)	1	1.18
C-4	Cu	 (0.65)	1	1.29
C-5	Cu	 (0.65)	1	1.23
C-6	Cu	 (0.65)	1	1.21
C-7	Cu	 (0.65)	1	1.19
C-8	Cu	 (0.77)	1	1.35

【0276】

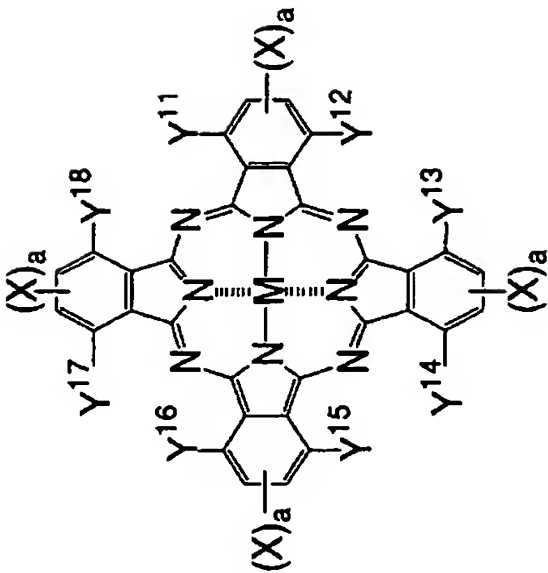
【化 29】



化合物 No.	M	X (σ_p 値)	a	酸化電位 (V)
C-9	Cu	 (—)	1	1.36
C-10	Cu	 (0.77)	2	1.39
C-11	Cu		1	1.29
C-12	Cu		1	1.29
C-13	Cu	 (0.68)	1	1.29
C-14	Cu	 (0.68)	1	1.27

【0277】

【化 3 0】

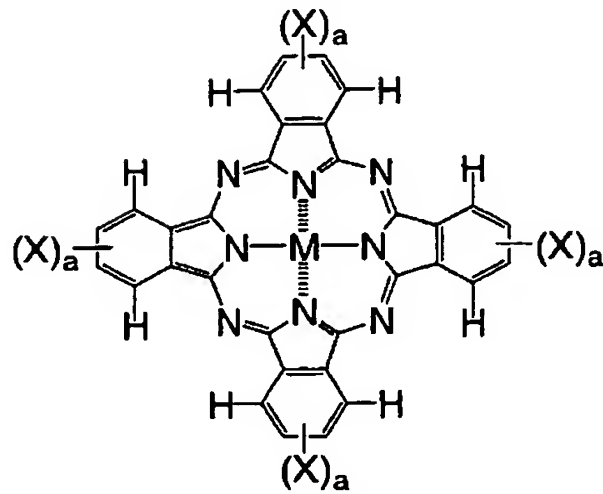


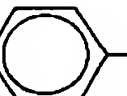
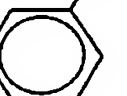
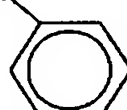
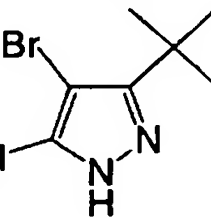
表中(Y¹¹, Y¹²)、(Y¹³, Y¹⁴)、(Y¹⁵, Y¹⁶)、(Y¹⁷, Y¹⁸)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物No.	M	X	(σ_p 値)	Y ¹¹ , Y ¹²	Y ¹³ , Y ¹⁴	Y ¹⁵ , Y ¹⁶	Y ¹⁷ , Y ¹⁸	a	酸化電位(V)
C-15	Cu		(0.65)	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1.24
C-16	Cu		(0.77)	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1.38

【0 2 7 8】

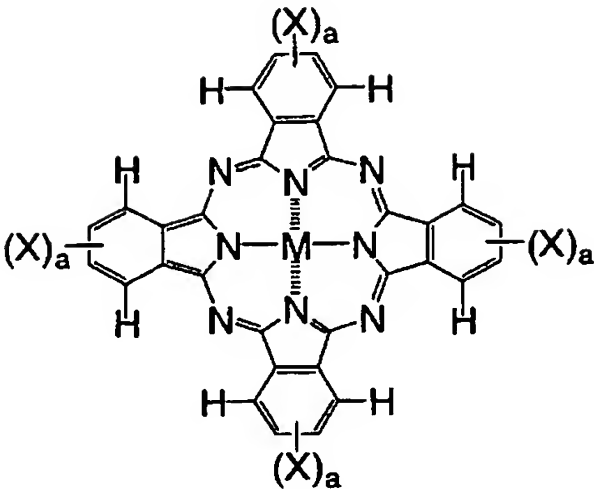
【化 31】



化合物 No.	M	X (σ_p 値)	a	酸化電位 (V)
C-17	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—}$  $\text{—C}_8\text{H}_{17-n}$ (0.65)	1	1.23
C-18	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—}$  $\text{—CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13-n}$ $\text{—CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13-n}$ (0.65)	1	1.25
C-19	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{—C—CH}_2\text{—C—CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ (0.65)	1	1.22
C-20	Cu	$\text{—SO}_2\text{N—}$ C_4H_9-n  (0.65)	1	1.21
C-21	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—}$  (0.65)	1	1.25
C-22	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH—}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1	1.27

【0279】

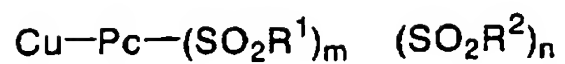
【化 3 2】

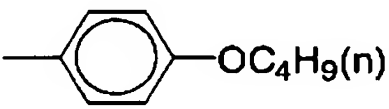
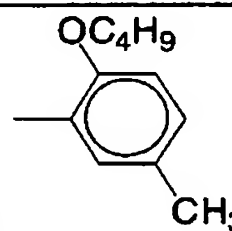
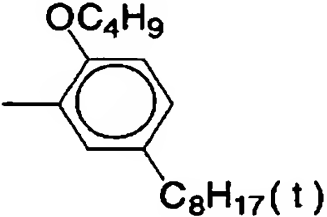
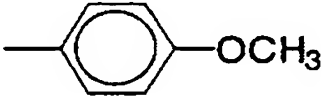
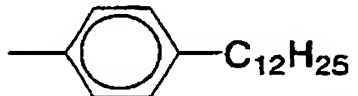
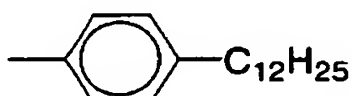


化合物 No.	M	X (σ_p 値)	a	酸化電位 (V)
C-23	Cu	 (0.68)	1	1. 28
C-24	Cu	$\text{—SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OCH}_3$	1	1. 29
C-25	Cu	$\text{—SO}_2\text{—C}_{12}\text{H}_{25}\text{—}n$ (0.77)	1	1. 28
C-26	Cu	$\text{—SO}_2\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$ (0.77)	1	1. 28
C-27	Cu	$\text{—SO}_2\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{—}n$ (0.77)	1	1. 31
C-28	Cu	$\text{—SO}_2\text{—C}_8\text{H}_{17}\text{—}n$ (0.77)	2	1. 36

【 0 2 8 0】

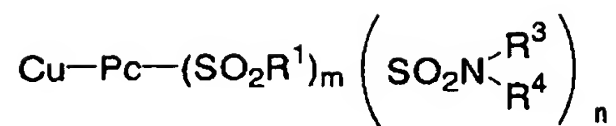
【化 3 3】



化合物 No.	R ¹ (σ_p)	R ² (σ_p)	m : n	酸化電位 (V)
C-29	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$ (0.77)	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1 : 3	1.28
C-30	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$ (0.77)	 (0.68)	2 : 2	1.29
C-31	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n})$ (0.77)	 (0.68)	1 : 3	1.30
C-32	 (0.68)	 (0.68)	3 : 1	1.32
C-33	 (0.68)	$-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$ (0.77)	2 : 2	1.30
C-34		$-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1 : 3	1.30

【 0 2 8 1 】

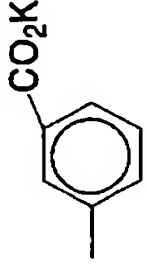
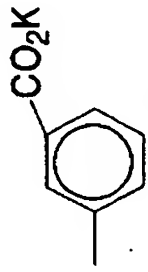
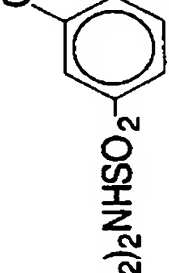
【化 3 4】



化合物 No.	R^1 (σ_p)	$-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ (σ_p)	$m : n$	酸化電位 (V)
C-35	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$ (0.77)	$-\text{NHCH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (0.65)	3 : 1	1.29
C-36	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	$-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n}))_2$ (0.65)	1 : 3	1.25
C-37	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array}$ (0.65)	3 : 1	1.28
C-38	$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t}) \end{array}$ (0.68)	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (0.65)	1 : 3	1.26
C-39	$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t}) \end{array}$	$-\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$ (0.65)	2 : 2	1.28

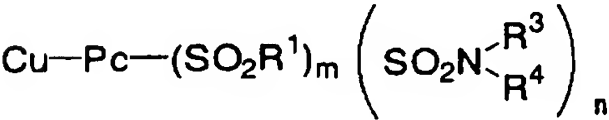
【 0 2 8 2 】

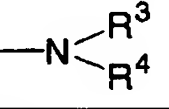
【化 3 5】

Cu—Pc—(SO ₂ R ¹) _m (SO ₂ R ²) _n					
化合物 No.	R ¹ (σ _P)	R ² (σ _P)	m : n	酸化電位 (V)	
C-40	—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	—(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(OH)CH ₃	3 : 1	1.31	
C-41	—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	—(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(OH)CH ₃	2 : 2	1.31	
C-42	—(CH ₂) ₃ SO ₂ Li	—(CH ₂) ₃ SO ₂ NH(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	2 : 2	1.30	
C-43	—(CH ₂) ₃ SO ₃ K		1 : 3	1.32	
C-44	—(CH ₂) ₃ SO ₃ K		3.5 : 0.5	1.30	
C-45	—(CH ₂) ₂ NHCO(CH ₂) ₂ CO ₂ Na (0.77)	—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na (0.77)	2 : 2	1.30	
C-46	—(CH ₂) ₂ NHCO(CH ₂) ₂ CO ₂ Na	—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	1 : 3	1.30	
C-47	 —(CH ₂) ₂ NHSO ₂ — (0.77)	—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	1 : 3	1.31	
C-48	—(CH ₂) ₂ N(CH ₂ CO ₂ Na) ₂	—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	2 : 2	1.32	

【 0 2 8 3 】

【化 3 6】



化合物 No.	R ¹	 (σ _P)	m : n	酸化電位 (V)
C-49	—(CH ₂) ₃ SO ₃ K	—NH(CH ₂) ₂ SO ₃ K (0.65)	3 : 1	1.29
C-50	—(CH ₂) ₃ SO ₃ K	—NH(CH ₂) ₂ SO ₃ K	2 : 2	1.28

【 0 2 8 4 】

本発明に適用しうる化合物例は、この他、特開 2 0 0 2 - 2 9 4 0 9 7 号、特開 2 0 0 2 - 2 4 9 6 7 7 号、特開 2 0 0 2 - 2 5 6 1 6 7 号、特開 2 0 0 2 - 2 7 5 3 8 6 号、

特開 2003-012952 号、特開 2001-279145 号、特開 2002-309116 号にも記載されているが、これらに限定されるものではない。また、上記の各化合物は、ここに挙げた特許に記載された方法で容易に合成できる。

【0285】

(インクジェット記録用インク)

本発明のインクジェット記録用インクセットは、少なくとも 1 種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも 1 種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも 1 種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とする。ここで、各インクに含まれる染料としては、上述の各種染料が用いられる。通常、各インクは、親油性媒体や水性媒体中に染料を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。水性媒体を用いる水性インクの方が、作業環境及び省資源の面で好ましい。

染料の他に必要に応じて各種の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において添加し得る。この様な添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH 調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後に分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相又は水相に添加してもよい。

【0286】

上記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において、該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0287】

該乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。

これらの内、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールが好ましい。また、上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし 2 種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に 10～50 質量%含有することが好ましい。

【0288】

上記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。該浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に 5～30 質量%含有すれば通常、十分な効果があり、印字の滲みや紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲内で使用するのが望ましい。

【0289】

上記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。該紫外線吸収剤としては、特開昭 58-185677 号公報、同 61-190537 号公報、特開平 2-782 号公報、同 5-197075 号公報、同 9-34057 号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭 46-2784 号公報、特開平 5-194483 号公報、

米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、所謂、蛍光増白剤も用いることができる。

【0290】

上記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。該褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、チオエーテル類、チオウレア類、ヘテロ環類などがあり（例えば、特開2002-36717号公報、特開2002-86904号公報記載のもの）、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の頁127～137に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0291】

上記防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0292】

上記pH調整剤としては中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。該pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0293】

上記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明に係るインクジェット用インクの表面張力は25～70mPa・sが好ましく、25～60mN/mがより好ましい。また、本発明に係るインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。

該界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロッコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型や、N,N-ジメチル-N-ラウリル-カルボメチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩含有ベタイン型両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157、636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（1989年）記載の界面活性剤として挙げたものも使うことが

できる。

【0294】

上記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0295】

本発明に係る染料が油性の場合に水性媒体に分散させる方法としては、特開平11-286637号、特開2001-240763、特開2001-262039、特開2001-247788のように染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特開2001-262018、特開2001-240763、特開2001-335734、特開2002-080772号の様に高沸点有機溶媒に溶解した本発明における染料を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明における染料を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。

或いは、染料を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特開2001-271003号の各公報に詳細が記載されていて、本発明に係るインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0296】

上記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。該水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。尚、該水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

【0297】

本発明のインクセットに用いるインクは、インク100質量部に対して、染料を0.1

質量部以上20質量部以下含有するのが好ましい。また、イエロー、シアン、マゼンタの各インクは、2種類以上の染料を併用してもよい。マゼンタインクは、酸化電位が0.8Vより貴であれば2種類以上の染料を併用してもよい。2種類以上の染料を併用する場合は、染料の含有量の合計が上記範囲となっているのが望ましい。

近年、高画質化を目的に、イエロー、マゼンタ、シアンの各インクがしばしば染料濃度の異なる2種類以上のインクから構成されるが、本発明においては、濃淡各インクで用いられる染料は、いずれも酸化電位が0.8Vより貴であることが望ましい。

【0298】

本発明において、同色相のインクとして2種以上の異なるインクを用いる場合、1種のインク濃度に対して、他種のインク濃度が0.05～0.5倍であることが好ましい。

【0299】

本発明のインクセットは、フルカラーの画像形成に用いるものであるが、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【実施例】

【0300】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ここで、本実施例中の「部」及び「%」は、特に断わりの無い限り「質量部」及び「質量%」を表す。

【0301】

(支持体の作製)

L B K P 100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により秤量し170g/m²の原紙を抄造した。

【0302】

上記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤(住友化学工業(株)製の「Whitex BB」)を0.04%添加し、これを絶乾質量換算で0.5g/m²となるように上記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にカレンダー処理を施して密度1.05g/mlに調整された基紙を得た。

【0303】

得られた基紙のワイヤー面(裏面)側にコロナ放電処理を行なった後、熔融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ19μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した(以下、樹脂層面を「ウラ面」と称する。)。このウラ側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム(日産化学工業(株)製の「アルミナゾル100」)と二酸化ケイ素(日産化学工業(株)製の「スノーテックスO」)とを1:2の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2g/m²となる様に塗布した。

【0304】

更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面(表面)側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、及び蛍光増白剤0.01%(対ポリエチレン)を含有し、MFR(メルトフローレート)3.8の低密度ポリエチレンを、熔融押出機を用いて、厚み29μmとなるように押し出し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し(以下、この高光沢面を「オモテ面」と称する。)、目的とする支持体を得た。

【0305】

[実施例1]

(インク受容層用塗布液(A)の調製)

下記組成中の(1)気相法シリカ微粒子、(2)イオン交換水、(3)「ケミスタット7005」を混合し、(株)シンマルエンタープライゼス製の分散機「KD-P」を用いて分散させた後、下記(4)本発明の金属錯体を加え、更に分散機「KD-P」を用いて分散させた。次いで、(5)ポリビニルアルコール、(6)ホウ酸、(7)ポリオキシエチレンラウリルエーテル、(8)イオン交換水を含む溶液を加え、インク受容層用塗布液(A)を調製した。

ここで、シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比(PB比=(1)/(5))は4.5/1であり、該インク受容層用塗布液(A)のpHは3.5で酸性を示した。

【0306】

<インク受容層用塗布液(A)の組成>

- | | |
|---|-------|
| (1)気相法シリカ微粒子(無機微粒子) | 10.0部 |
| (株)トクヤマ製の「レオロシールQS-30」、平均一次粒子径7nm | |
| (2)イオン交換水 | 51.6部 |
| (3)「ケミスタット7005」(40%水溶液) | 1.2部 |
| (分散剤、三洋化成工業(株)製) | |
| (4) $C_{12}H_{25}N(CH_2COOH)_2$ とポリ塩化アルミニウム(塩基度83%)の1:1(モル比)反応生成物(本発明の錯体) | 1.0部 |
| (5)ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)8%水溶液 | 27.8部 |
| (株)クラレ製の「PVA124」、鹸化度98.5%、重合度2400) | |
| (6)ホウ酸(架橋剤) | 0.4部 |
| (7)ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤) | 1.2部 |
| (花王(株)製の「エマルゲン109P」、10%水溶液、HLB値13.6) | |
| (8)イオン交換水 | 32.0部 |

【0307】

(インクジェット記録用シートの作製)

前記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行なった後、上記で得たインク受容層用塗布液(A)を、支持体のオモテ面にエクストルージョン・ダイコーターを用いて $200\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて 80°C (風速 $3\sim 8\text{m}/\text{秒}$)で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤塗布液(B)に30秒間浸漬して上記塗布層上にその $20\text{g}/\text{m}^2$ を付着させ(媒染剤溶液を付与する工程)、更に 80°C 下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。これにより、乾燥膜厚が $32\mu\text{m}$ のインク受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート(1)を作製した。

【0308】

<媒染剤塗布液(B)の組成>

- | | |
|-------------------------------------|-------|
| (1)硼酸(架橋剤) | 0.65部 |
| (2)ポリアリルアミン「PAA-03」20%水溶液 | 12.5部 |
| (媒染剤、日東紡(株)製) | |
| (3)イオン交換水 | 72.0部 |
| (4)塩化アンモニウム(表面pH調整剤) | 0.8部 |
| (5)ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤) | 1.0部 |
| (花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6) | |
| (6)メガファック「F1405」(10%水溶液) | 2.0部 |
| (大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤) | |

【0309】

[実施例2]

実施例1において、(インク受容層用塗布液(A)の組成)中の(4)反応生成物(本発明の錯体)1.0部を除いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例のインクジェット記録用シート(2)を作製した。

【0310】

[実施例3]

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) ポリ塩化アルミニウム (塩基度 83%) 40% 水溶液の 1.0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例のインクジェット記録用シート (3) を作製した。

【0311】

[実施例 4]

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) $C_{12}H_{25}N(CH_2COOH)_2$ の 0.65 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例のインクジェット記録用シート (4) を作製した。

【0312】

[実施例 5]

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) N-ヒドロキシエチルジイミノ酢酸とポリ塩化アルミニウム (塩基度 83%) の 2:1 (モル比) 反応生成物 (本発明の錯体) の 1.0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (5) を作製した。

【0313】

[実施例 6]

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) $C_{14}H_{29}N(CH_2COOH)_2$ とオキシ塩化ジルコニウムの 2:1 (モル比) 反応生成物 (本発明の錯体) の 1.5 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (6) を作製した。

【0314】

[実施例 7]

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) N-ヒドロキシエチルジイミノ酢酸とオキシ塩化ジルコニウムの 2:1 (モル比) 反応生成物 (本発明の錯体) の 1.0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (7) を作製した。

【0315】

[実施例 8]

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) $C_{12}H_{25}N(CH_2CO_2Na)CH_2CO_2H$ とポリ塩化アルミニウム (塩基度 83%) の 1:10 (モル比) 反応生成物 (本発明の錯体) の 1.5 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (8) を作製した。

【0316】

[実施例 9]

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ とポリ塩化アルミニウム (塩基度 83%) の 1:8 (モル比) 反応生成物 (本発明の錯体) の 1.2 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (9) を作製した。

【0317】

[実施例 10]

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) $C_{16}H_{33}N(CH_2CH_2COOH)_2$ とポリ塩化アルミニウム (塩基度 83%) の 1:4 (モル比) 反応生成物 (本発明の錯体) の 2.0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (10) を作製した。

【0318】

〔実施例 11〕

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (3) 分散剤「ケミスタット 7005」1.2 部を除いたこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (11) を作製した。

【0319】

〔実施例 12〕

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (3) 分散剤「ケミスタット 7005」1.2 部を、(3) 分散剤「シャロール DC-902P」(第一工業製薬(株) 製、51% 水溶液、I/O 値 2.5) の 1.0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (12) を作製した。

【0320】

〔実施例 13〕

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) ジルコニウムグリシネート (本発明の錯体) の 1.0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (13) を作製した。

【0321】

〔実施例 14〕

実施例 1 において、(インク受容層用塗布液 (A) の組成) 中の (4) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部を、(4) グリコール酸ジルコニウム (本発明の錯体) の 1.0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート (14) を作製した。

【0322】

(評価試験)

上記で得られたインクジェット記録用シートにつき、下記の様にして画像ニジミと耐光性及び光沢の評価試験を行ない、その結果を下記の表 1 に記入した。

(1) 画像ニジミ試験

各インクジェット記録用シートを、セイコーエプソン(株) 製のインクジェットプリンター「PM-950C」の給紙部に装填して、「PM-950C」用の黒色インクを用いて、4 個の 3 cm×3 cm の正方形パターンを夫々 1 mm の白地隙間を開けて「田」の字を形成する様に並べて印字パターンを作成し、この画像サンプルを温度 25℃ 湿度 90% RH の環境下に 72 時間保存した後、白地隙間における黒インクのニジミを目視で観察して、印字直後に対する白地の黒濃度の増加が、ステータス A の Bk フィルターにおいて 0.01 以下の場合を (A)、0.01~0.05 の場合を (B)、0.05 以上の場合を (C) と評価した。

【0323】

(2) 耐光性の試験

各インクジェット記録用シートを、セイコーエプソン(株) 製のインクジェットプリンター「PM-950C」の給紙部に装填して、「PM-950C」用のインクセットを用いて、マゼンタのベタ画像を印画した後、365 nm 以下の波長領域の紫外線をカットするフィルターを通して、Xenon Weatherometer「Ci65A」(ATLAS 社製) を用いて、温度 25℃ 湿度 32% RH の環境条件下で 3.8 時間ランプを点灯し、その後ランプを消した状態で、温度 20℃ 相対湿度 91% の環境条件下に 1 時間放置するサイクルを 168 時間かけて行なった。この試験の前後のマゼンタ画像の濃度を、Xrite 社製の反射濃度計「Xrite 938」にて測定し、マゼンタの残存率を算出して、下記の基準に従って評価した。更に、目視によって試験前後でのマゼンタ画像の変色の有無を確認した。

〔基準〕

A…………マゼンタ画像の濃度残存率が 90% を越えていた。

B…………マゼンタ画像の濃度残存率が 80~90% であった。

C…………マゼンタ画像の濃度残存率が70～80%であった。

D…………マゼンタ画像の濃度残存率が70%未満であった。

【0324】

(3) 光沢性の評価

各インクジェット記録用シートを、セイコーエプソン（株）製のインクジェットプリンター「PM-950C」の給紙部に装填して、「PM-950C」用の黒色インクを用いて、3cm×3cmの正方形のベタ印刷を行った。この黒印画部の光沢性を目視で観察して、下記の基準に従って評価した。

[基準]

○…………光沢が高く良好な品質であった。

△…………光沢が上記に比べてやや劣った。

×…………光沢が低く不良であった。

【0325】

【表1】

IJ記録シート	黒インクにじみ	マゼンタ耐光性	光沢性	備考
実施例1	A	A	○	本発明
実施例2	C	D	○	比較例
実施例3	C	B	○	比較例
実施例4	A	D	○	比較例
実施例5	A	A	○	本発明
実施例6	A	B	○	本発明
実施例7	A	B	○	本発明
実施例8	A	A	○	本発明
実施例9	A	A	○	本発明
実施例10	A	A	○	本発明
実施例11	A	A	△	本発明
実施例12	B	A	○	本発明
実施例13	A	B	○	本発明
実施例14	A	B	○	本発明

【0326】

上記表1の結果から、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物と2価以上の金属から形成される錯体を含有する本発明のインクジェット記録用シート（実施例1、5～14）は、高湿環境下に保存後の黒インクの画像ニジミが少なく、キセノン照射と高湿環境を伴うサイクル試験後のマゼンタ画像の濃度残存率は高く、画像ニジミと耐光性に優れたインクジェット記録用シートであることが判明した。また、本発明のインクジェット記録用シートは、インク吸収性にも優れていた。

一方、本発明の錯体を含有しない比較例のインクジェット記録用シート（実施例2～4）は、試験後に画像ニジミが認められ画像の濃度残存率も低く、画像ニジミと耐光性に劣っていた。

【0327】

[実施例15]

(水性インクの調製)

下記に示す成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、KOHの10mol/LにてpH=9に調整し、平均孔径0.

25 μ m のマイクロフィルターを用いて減圧濾過して、ライトマゼンタ用インク液を調製した。

- ・ 下記構造式 (T-1) で示されるマゼンタ染料 7.5 g/L
- ・ ジエチレングリコール 50 g/L
- ・ 尿素 10 g/L
- ・ グリセリン 200 g/L
- ・ トリエチレングリコールモノブチルエーテル 120 g/L
- ・ 2-ピロリドン 20 g/L
- ・ トリエタノールアミン 6.9 g/L
- ・ ベンゾトリアゾール 0.08 g/L
- ・ サーフィノール 465 10.5 g/L
(エアープロダクスジャパン社製の界面活性剤)
- ・ PROXEL「XL-2」 3.5 g/L
(ICI ジャパン社製の殺菌剤)

【0328】

上記と同様にして、染料と添加剤の種類を変えることにより、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを調製し、下記の表 2 に示す組成のインクセット (101) を作製した。

【0329】

【表 2】

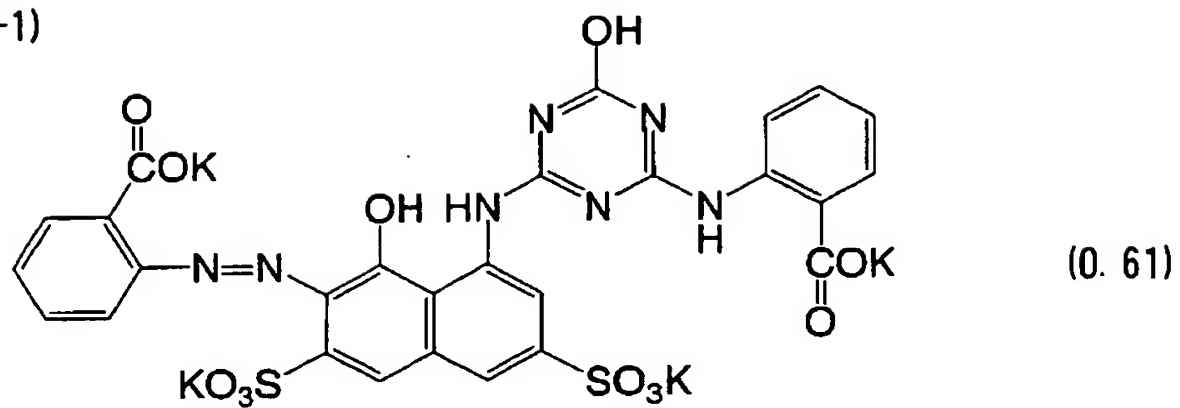
(インクセット 101 の組成)

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料(g/L)	T-1(7.5)	T-1(30.0)	T-2(8.75)	T-2(35.0)	T-3(29.0)	T-4(20.0) T-5(20.0) T-6(20.0) T-3(21.0)
ジエチレングリコール(g/L)	50	80	170	110	90	10
尿素(g/L)	10	70	-	-	-	-
グリセリン(g/L)	200	150	170	150	150	160
トリエチレングリコール モノブチルエーテル(g/L)	120	120	130	130	130	-
ジエチレングリコール モノブチルエーテル(g/L)	-	-	-	-	-	110
2-ピロリドン(g/L)	20	-	-	-	-	50
サーフィノール 465(g/L)	10.5	10	9.8	10.5	-	-
サーフィノール STG(g/L)	-	-	-	-	8.5	9.8
トリエタノールアミン(g/L)	6.9	7	6	6	0.9	15
ベンゾトリアゾール(g/L)	0.08	0.07	0.08	0.08	-	0.06
Proxel XL2(g/L)	3.5	1.5	1.1	1.2	1.5	1.1

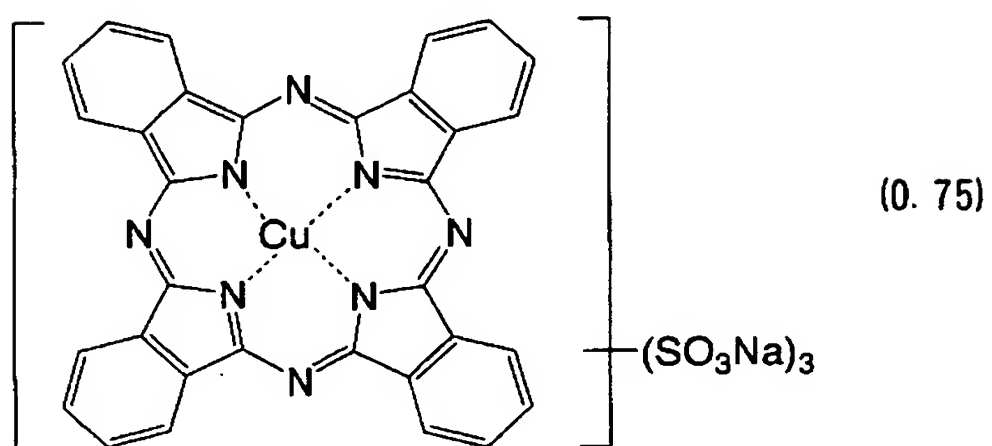
【0330】

【化 37】

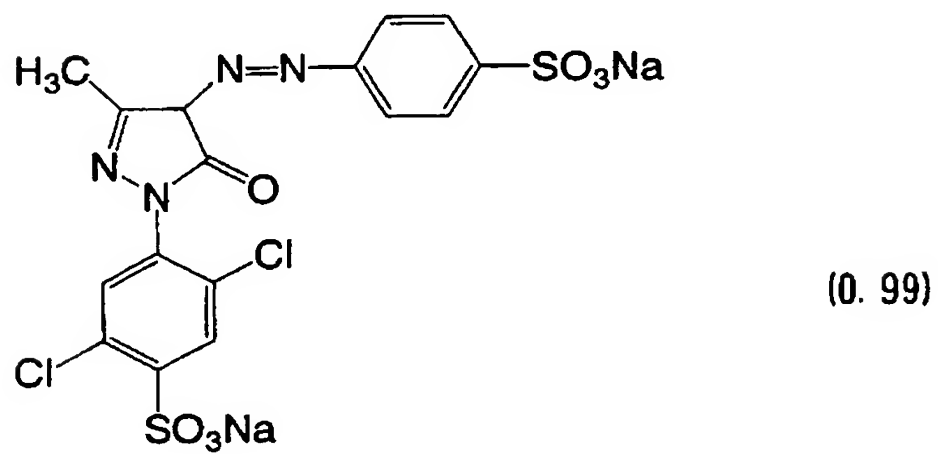
(T-1)



(T-2)



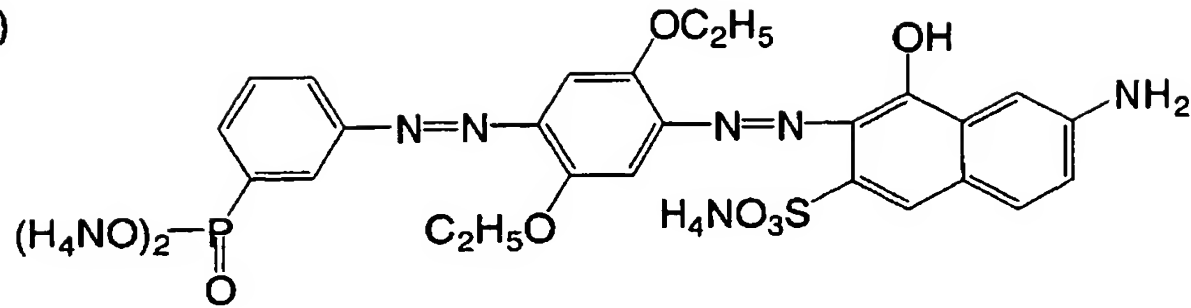
(T-3)



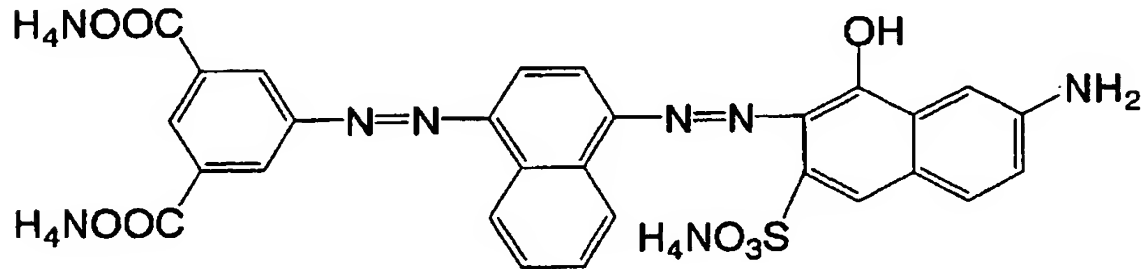
【0331】

【化 3 8】

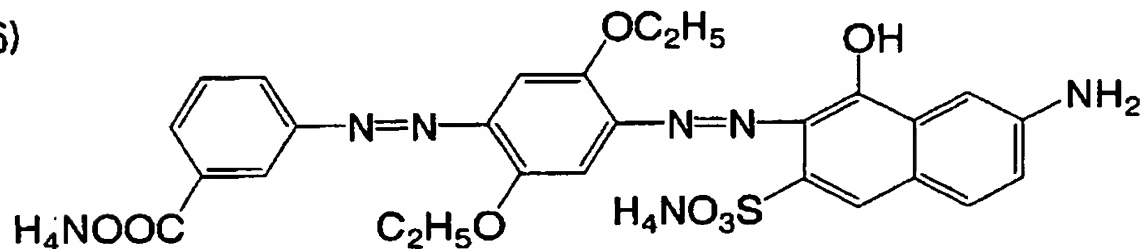
(T-4)



(T-5)



(T-6)



【0332】

次いで、上記インクセット（101）のライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシアン、シアン、イエローの各インクについて、染料種を下記の表3に示す様に変更して、インクセット（102～106）を作製した。ここで、染料種を変更する場合、等モルずつ置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度が上記インクセット（101）と同等となる様に染料濃度を調整した。また、染料を併用する場合には等モルずつ使用した。

【0333】

【表 3】

インクセット	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー
101	T-1	T-1	T-2	T-2	T-3
102	T-1	T-1	C-10	C-10	T-3
103	M-11	M-11	T-2	T-2	T-3
104	M-11	M-11	C-10	C-10	T-3
105	M-10	M-10	C-40	C-40	Y-4
106	M-6	M-3	C-42	C-40	Y-24 Y-25

【0334】

（インク受容層用塗布液（A）の調製）

下記組成中の(1)気相法シリカ微粒子、(2)イオン交換水、及び(3)分散剤（シャロール

DC-902P)を混合し、(株)シンマルエンタープライズ製の分散機「KD-P」を用いて分散させた後、(4)本発明の錯体と(5)ホウ酸水を添加し、ディゾルバーを用いて回転数2000rpmで10分間攪拌した後、(6)ポリビニルアルコールを添加して、回転数2000rpmで10分間攪拌した。更に(7)界面活性剤と(8)イオン交換水とを含む溶液を添加し、回転数2000rpmで5分間攪拌して、目的とするインク受容層用塗布液(A)を調製した。

【0335】

<インク受容層用塗布液(A)の組成>

- | | |
|--|-------|
| (1)気相法シリカ微粒子 | 10部 |
| (株)トクヤマ製「レオロシルQS-30」平均一次粒径7nm) | |
| (2)イオン交換水 | 51.6部 |
| (3)分散剤 | 1部 |
| (第一工業製薬(株)製の「シャロールDC-902P」、51%水溶液) | |
| (4) $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ とポリ塩化アルミニウム(塩基度83%)の1:4(モル比)反応生成物(本発明の錯体) | 1部 |
| (5)ホウ酸水(5%水溶液、架橋剤) | 8部 |
| (6)ポリビニルアルコール(8%水溶液、水溶性樹脂) | 27.8部 |
| (株)クラレ製「PVA235」、鹸化度88モル%、重合度3500) | |
| (7)界面活性剤(日信化学工業(株)製「オルフィンPD-101」) | 0.1部 |
| (8)イオン交換水 | 25.6部 |

【0336】

(インクジェット記録用シートの作製)

前記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を施した後、上記で得られたインク受容層用塗布液(A)を、支持体のオモテ面にエクストルージョン・ダイコーターを用いて200mL/m²の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて80℃(風速3~8m/秒)で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤塗布液(B)に30秒間浸漬して、上記塗布層上にその20g/m²を付着させ(媒染剤溶液を付与する工程)、更に温度80℃の下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。これにより、乾燥膜厚が32μmのインク受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート(15)を作製した。

【0337】

<媒染剤塗布液(B)の組成>

- | | |
|-------------------------------------|-------|
| (1)硼酸(架橋剤) | 0.65部 |
| (2)炭酸ジルコニウムアンモニウム | 6.5部 |
| (第一稀元素化学工業(株)製の「ジルコゾールAC-7」、28%水溶液) | |
| (3)炭酸アンモニウム | 6.0部 |
| (4)イオン交換水 | 83.8部 |
| (5)メガファック「F-1405」 | 0.2部 |
| (大日本インキ化学(株)製の界面活性剤) | |

【0338】

[実施例16]

実施例15において、<インク受容層用塗布液(A)の組成>中の(4)反応生成物(本発明の錯体)の1部を除いたこと以外は、実施例15と同様にして、比較例のインクジェット記録用シート(16)を作製した。

【0339】

(画像記録及び評価)

前記で得られたインクセット(101~106)をセイコーエプソン(株)製のインクジェットプリンター「PM900C」のカートリッジに詰め、上記インクジェット記録用シート(15~16)に画像を印刷して、以下の様な評価を行い、その結果を下記の表4に示す。

【0340】

(1) 耐光性の試験

各インクジェット記録用シートを、セイコーエプソン（株）製のインクジェットプリンター「PM-950C」の給紙部に装填して、「PM-950C」用のインクセットを用いて、マゼンタのベタ画像を印画した後、365nm以下の波長領域の紫外線をカットするフィルターを通して、Xenon Weatherometer「Ci65A」（ATLAS社製）を用いて、温度25℃湿度32%RHの環境条件下で3.8時間ランプを点灯し、その後ランプを消した状態で、温度20℃相対湿度91%の環境条件下に1時間放置するサイクルを168時間かけて行なった。この試験の前後のマゼンタ画像の濃度を、Xrite社製の反射濃度計「Xrite938」にて測定し、マゼンタの残存率を算出して、下記の基準に従って評価した。更に、目視によって試験前後でのマゼンタ画像の変色の有無を確認した。

〔基準〕

- AA…………マゼンタ画像の濃度残存率が95%を超えていた。
 A…………マゼンタ画像の濃度残存率が90～95%であった。
 B…………マゼンタ画像の濃度残存率が80～90%であった。
 C…………マゼンタ画像の濃度残存率が70～80%であった。
 D…………マゼンタ画像の濃度残存率が70未満であった。

【0341】

【表4】

インクセット	IJ記録用シート	マゼンタ耐光性	備考
101	(15)	A	本発明
102	(16)	C	比較例
103	(15)	AA	本発明
104	(15)	AA	本発明
105	(15)	AA	本発明
106	(15)	AA	本発明

【0342】

上記の表4に示す通り、比較例のインクジェット記録用シート（16）に比べて、本発明に従うインクジェット記録用シート（15）を用いたインクジェット記録方法によれば、耐光性に優れた画像を得ることができることが判明した。また、本発明に従うインクジェット記録方法によれば、発色濃度やインク吸収性、光沢に優れ、経時ニジミの少ない画像が得られることが分かった。

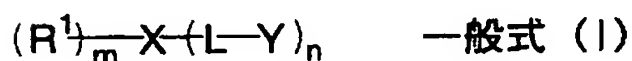
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な光沢と高いインク吸収性能を保持しながら、長期に亘り画像ニジミが無く耐光性に優れたインクジェット記録用媒体及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 支持体上にインク受容層を有するインクジェット記録用媒体において、該インク受容層が、少なくとも、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を含んだ置換基を有する酸性基含有化合物と2価以上の金属から形成される錯体を含有することを特徴とするインクジェット記録用媒体。及び、上記インクジェット記録用媒体の上に、イエロー、マゼンタ、シアン染料を含有する各インクからなるインクセットであって、該マゼンタ染料及び／又はシアン染料の酸化電位が0.8 V (vs SCE) よりも貴であるインクジェット記録用インクセットを用いて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。上記の酸性基含有化合物としては、下記一般式 (I) で表される化合物が好ましい。

【化1】



〔一般式 (I) において、 R^1 は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、 $-COR^2$ 、 $-SO_2R^3$ を表し、該 R^2 と R^3 はそれぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表す。X は $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を表し、Y は酸性基を表し、L は2価の連結基を表す。m と n は0以上の整数を表し、X が $-N<$ の時、 $(m+n)$ は3又は4を表し、X が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ の時、 $(m+n)$ は2を表す。ここで、該 $(m+n)$ が4の場合は、式 (I) 中の窒素原子は4級アンモニウムカチオンとなり、式 (I) 中のカルボキシ基の1個が解離状態のアニオンとなるか、又は R^1 の1個が陰イオン性基を有する。〕

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 4 8 3 0 8
受付番号	5 0 3 0 1 6 6 9 2 7 1
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100079049
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】	100084995
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】	100085279
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿四丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】	100099025
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	福田 浩志

特願 2 0 0 3 - 3 4 8 3 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社